

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 1 日 (01.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/081062 A1

(51) 国際特許分類⁷: **G03F 7/004**, 7/039

〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地
東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001798

(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 8 日 (08.02.2005)

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI, Sumio et al.); 〒
1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo
(JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-045043 2004 年 2 月 20 日 (20.02.2004) JP
特願2004-045044 2004 年 2 月 20 日 (20.02.2004) JP
特願2004-182300 2004 年 6 月 21 日 (21.06.2004) JP
特願2004-182301 2004 年 6 月 21 日 (21.06.2004) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東
京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸
子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平山 拓 (HI-
RAYAMA, Taku) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市
中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内
Kanagawa (JP). 塩野 大寿 (SHIONO, Daiju) [JP/JP]; 〒
2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東
京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 松宮 祐 (MAT-
SUMIYA, Tasuku) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市
中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内
Kanagawa (JP). 木下 洋平 (KINOSHITA, Yohei) [JP/JP];

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BASE MATERIAL FOR PATTERN FORMING MATERIAL, POSITIVE RESIST COMPOSITION AND METHOD
OF RESIST PATTERN FORMATION

(54) 発明の名称: パターン形成材料用基材、ポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法

(57) Abstract: A base material of pattern forming material, with which a pattern of high resolution with LER reduced can be formed; a relevant positive resist composition; and a relevant method of resist pattern formation. This base material comprises low-molecular compound (X1) having two or more phenolic hydroxyls wherein some or all of phenolic hydroxyls of polyhydric phenol compound (x) satisfying the following requirements (1), (2) and (3) are protected by acid-dissociative dissolution inhibiting groups, (1) molecular weight ranging from 300 to 2500, (2) molecular weight dispersity being 1.5 or below, and (3) amorphous film being formable according to the spin coating technique. Alternatively, this base material comprises protected substance (Y1) having two or more phenolic hydroxyls wherein a given proportion of phenolic hydroxyls of polyhydric phenol compound (y) of 300 to 2500 molecular weight are protected by acid-dissociative dissolution inhibiting groups.

(57) 要約: LER の低減された高解像性のパターンが形成できるパターン形成材料の基材、ポジ型レジスト組成物
およびレジストパターン形成方法が提供される。上記基材は、2 以上のフェノール性水酸基を有し、下記 (1)、
(2) および (3) を満たす多価フェノール化合物 (x) における前記フェノール性水酸基の一部または全部が酸
解離性溶解抑制基で保護されている低分子化合物 (X1) を含有する: (1) 分子量が 300 ~ 2500 (2) 分
子量の分散度が 1.5 以下 (3) スピンコート法によりアモルファスな膜を形成しうる; 又は上記基材は、2 以
上のフェノール性水酸基を有し、分子量が 300 ~ 2500 である多価フェノール化合物 (y) における前記フェ
ノール性水酸基の所定割合のものが酸解離性溶解抑制基で保護されている保護体 (Y1) を含有する。

WO 2005/081062 A1

明 細 書

パターン形成材料用基材、ポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、パターン形成材料用基材、ポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法に関するものである。

本願は、2004年2月20日に日本国特許庁に出願された特願2004-45043号、2004年2月20日に日本国特許庁に提出された特願2004-45044号、2004年6月21日に日本国特許庁に提出された特願2004-182300号、及び2004年6月21日に日本国特許庁に提出された特願2004-182301号の優先権に基づく優先権を主張し、それらの内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィ技術の進歩により急速にパターンの微細化が進んでいる。微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザーや、ArFエキシマレーザーを用いた半導体素子の量産が開始されている。また、これらエキシマレーザーより短波長のF₂エキシマレーザー、電子線、極紫外線やX線などについても検討が行われている。

また、微細な寸法のパターンを形成可能なパターン形成材料の1つとして、膜形成能を有する基材成分と、露光により酸を発生する酸発生剤成分とを含有する化学増幅型レジストが知られている。化学増幅型レジストには、露光によりアルカリ可溶性が低下するネガ型と、露光によりアルカリ可溶性が増大するポジ型とがある。

レジスト等のパターン形成材料の主たる基材成分としては、従来、質量平均分子量が約5000以上のポリマーが用いられている。

ここに、「パターン形成用基材」とはパターン構造を形成する原因となる主たる材料をいう。

[0003] しかし、このようなパターン形成材料を用いてパターンを形成した場合、パターンの上面や側壁の表面に荒れ(ラフネス)が生じる問題がある。

このようなラフネスは、従来はあまり問題となっていなかった。しかし、近年、半導体素子等の急激な微細化に伴い、いっそうの高解像度、例えば寸法幅90nm以下の解像度が求められており、それに伴って、ラフネスが深刻な問題となってきた。例えばラインパターンを形成する場合、パターン側壁表面の荒れ、すなわちLER(ラインエッジラフネス)により、形成される線幅にばらつきが生じるが、その線幅のばらつきの管理幅は、寸法幅の10%程度以下とすることが望まれており、パターン寸法が小さいほどLERの影響は大きい。例えば90nm程度の寸法を持つラインパターンを形成する場合、その線幅のばらつきの管理幅は、10nm程度以下とすることが望まれている。

しかし、一般的に基材として用いられているポリマーは、一分子当たりの平均自乗半径が数nm前後と大きく、上記の管理幅はポリマー数個分程度の幅でしかない。そのため、基材成分としてポリマーを使う限り、LERの低減は非常に困難である。

[0004] 一方、基材として、水酸基等のアルカリ可溶性基を有し、その一部または全部が酸解離性溶解抑制基で保護された低分子材料を用いることが提案されている(例えば特許文献1, 2参照)。このような低分子材料は、低分子量であるが故に平均自乗半径が小さく、LER増大への寄与は小さいものと予想される。

特許文献1:特開2002-099088号公報

特許文献2:特開2002-099089号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、これらの低分子材料を使用しても、LERを十分に改善することは困難であり、LERのさらなる低減が求められている。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、LERの低減された高解像性のパターンが形成できるパターン形成材料用基材、ポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、鋭意検討の結果、特定の分子量、特定の分子量分散度を有し、スピコート法によりアモルファスな膜を形成しうる多価フェノール化合物について、そのフェノール性水酸基が酸解離性溶解抑制基で保護された低分子化合物を用いることにより上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明の第1の態様(aspect)は、2以上のフェノール性水酸基を有し、下記(1)、(2)および(3)を満たす多価フェノール化合物(x)における前記フェノール性水酸基の一部または全部が酸解離性溶解抑制基で保護されている低分子化合物(X1)を含有するパターン形成材料用基材である。

(1)分子量が300〜2500、(2)分子量の分散度が1.5以下、(3)スピコート法によりアモルファスな膜を形成しうる。

また、本発明の第2の態様は、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する基材成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含むポジ型レジスト組成物であって、

前記基材成分(A)が、前記第1の態様のパターン形成材料用基材であるポジ型レジスト組成物である。

[0007] また、本発明者らは、特定の低分子量の多価フェノール化合物について、そのフェノール性水酸基が酸解離性溶解抑制基で保護された保護体を含有してなるパターン形成材料用基材に着目し、鋭意検討したところ、該多価フェノール化合物におけるその水酸基が酸解離性溶解抑制基で全く保護されていない未保護体の割合が特定値以下であることにより上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明の第2の態様(aspect)は、2以上のフェノール性水酸基を有し、分子量が300〜2500である多価フェノール化合物(y)における前記フェノール性水酸基の一部または全部が酸解離性溶解抑制基で保護されている保護体(Y1)を含有してなるパターン形成材料用基材であって、該基材中、前記多価フェノール化合物(y)における前記フェノール性水酸基が酸解離性溶解抑制基で保護されていない未保護体(Y2)の割合が60質量%以下であるパターン形成材料用基材である。

また、本発明の第3の態様(aspect)は、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する基材成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分

(B)とを含むポジ型レジスト組成物であって、

前記基材成分(A)が、前記第1又は第2の態様(aspect)のパターン形成材料用基材であるポジ型レジスト組成物である。

また、本発明の第4の態様(aspect)は、前記第3の態様(aspect)のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレバークし、選択的に露光した後、PEB(露光後加熱)を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成するレジストパターンの形成方法である。

[0008] なお、本発明において、「露光」は放射線の照射、電子線の描画又は照射を意味する。

発明の効果

[0009] 本発明のパターン形成材料用基材、ポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法により、LERの低減された高解像性のパターンが形成できる。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 以下、本発明をより詳細に説明する。

《パターン形成材料用基材》

本発明の第1の態様(aspect)のパターン形成材料用基材は、2以上のフェノール性水酸基を有し、上記(1)乃至(3)の条件を満たす多価フェノール化合物(x)における前記フェノール性水酸基の一部または全部が酸解離性溶解抑制基で保護されている低分子化合物(X1)を含有することを特徴とする。

[0011] <多価フェノール化合物(x)>

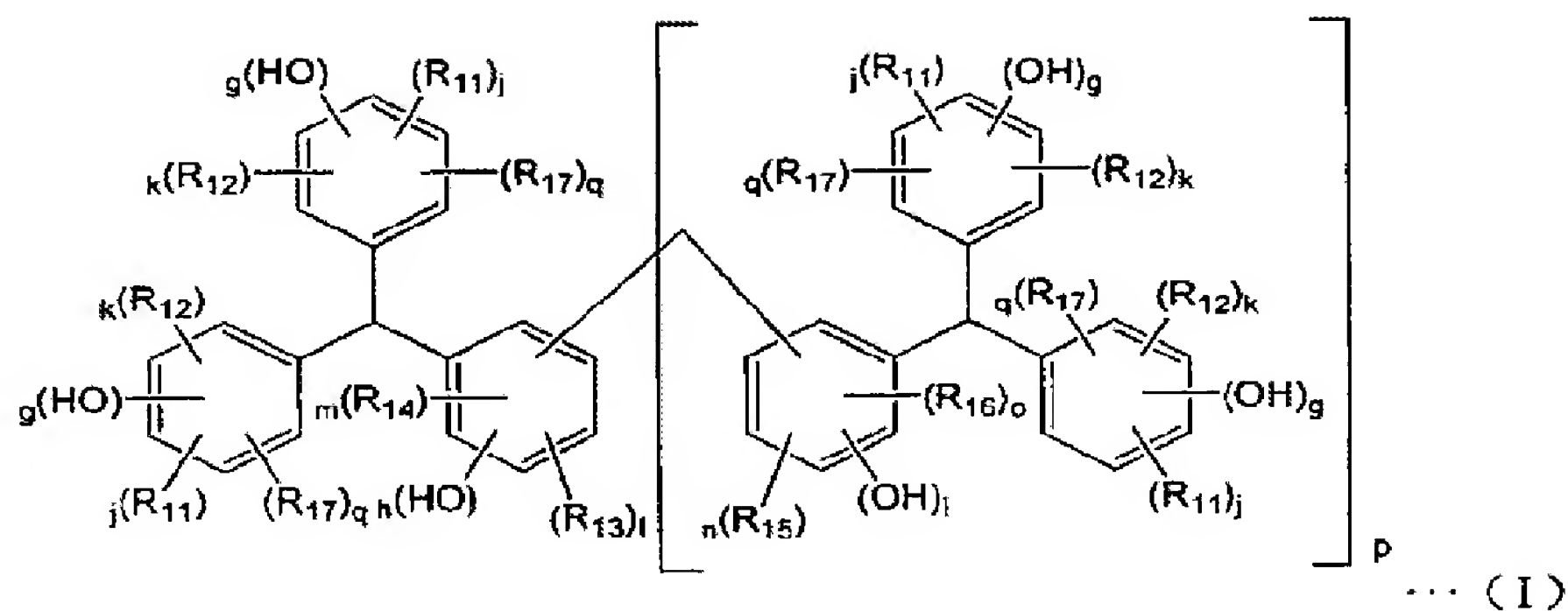
低分子化合物(X1)を構成する多価フェノール化合物(x)としては、2以上のフェノール性水酸基を有し、分子量が300〜2500であり、分子量の分散度が1.5以下であり、スピンコート法によりアモルファスな膜を形成しうる多価フェノール化合物であれば特に限定されず、例えば、非化学増幅型のg線やi線レジストにおける増感剤や耐熱性向上剤として知られている多価フェノール化合物を用いることができる。そのような多価フェノール化合物としては、例えば、次のようなものが挙げられる。

ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)-2-(2', 3', 4'-ト

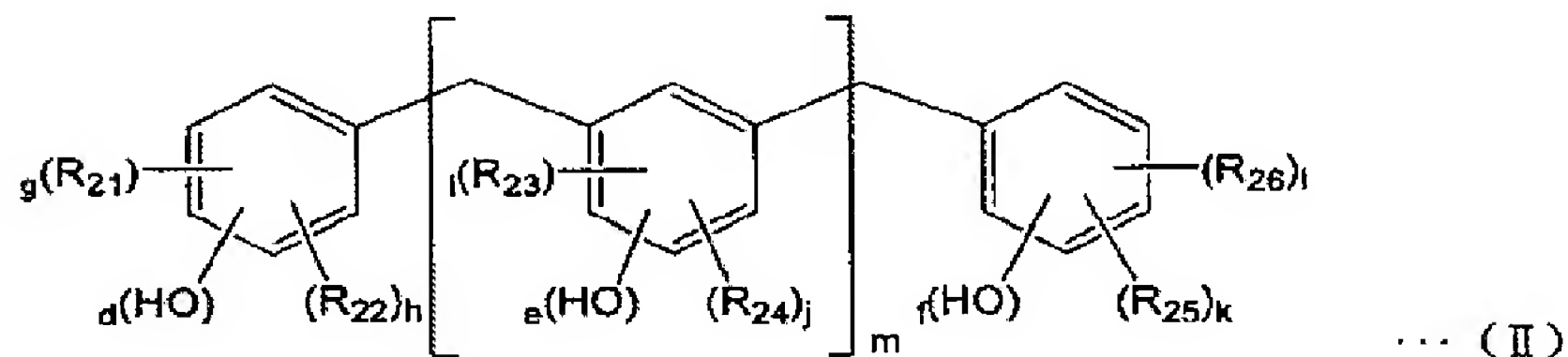
リヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾールまたはキシレノールなどのフェノール類のホルマリン縮合物の4核体などが挙げられる。

- [0012] 前記多価フェノール化合物(x)は、特に、下記一般式(I)、(II)、または(III)で表される多価フェノール化合物からなる群から選択される少なくとも1種であると、スピコート法によりアモルファスな膜を形成でき、本発明の効果に優れることから、好ましい。

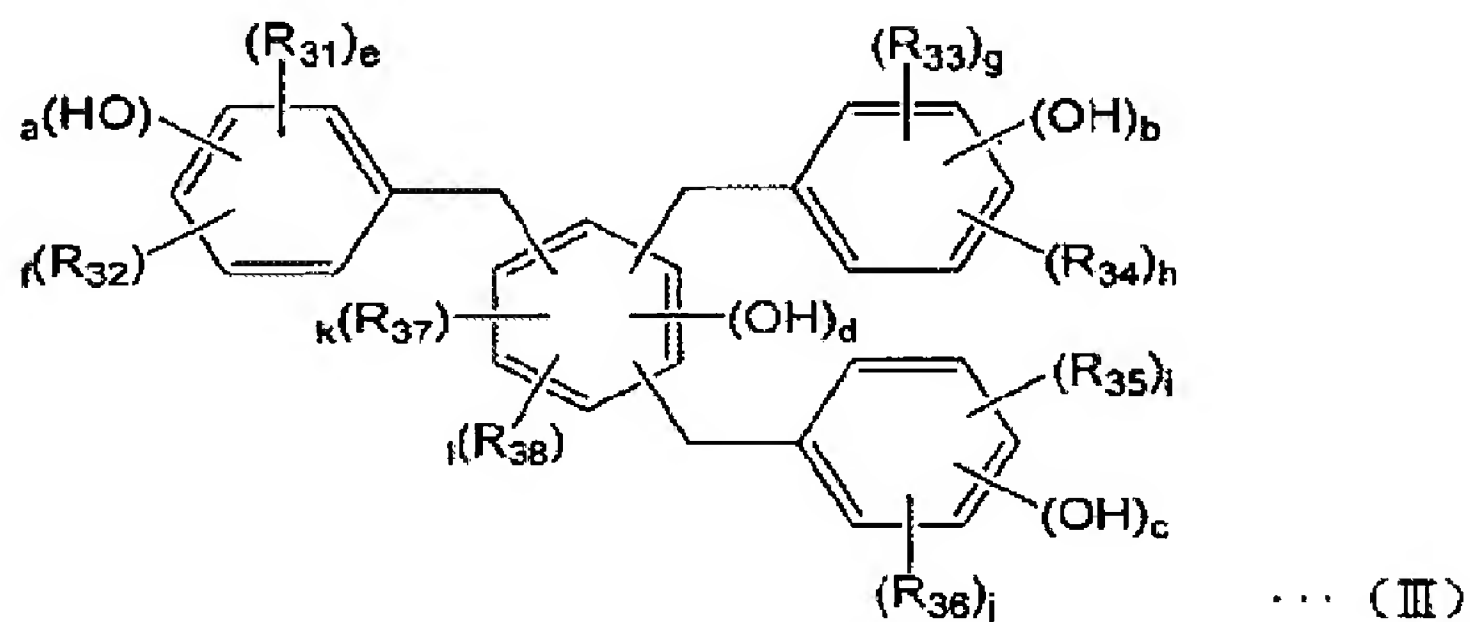
[0013] [化1]



[0014] [化2]



[0015] [化3]



[0016] 上記一般式(I)において、R₁₁〜R₁₇は、それぞれ独立に、炭素数1〜10のアルキル基又は芳香族炭化水素基であって、その構造中にヘテロ原子を含んでもよい。好ましくは、R₁₁〜R₁₇は、それぞれ独立に、直鎖状、分岐状または環状の、炭素数1〜10、好ましくは炭素数1〜5の低級アルキル基、炭素数5〜6の環状アルキル基または炭素数6〜10の芳香族炭化水素基である。該アルキル基または芳香族炭化水素

基は、その構造中に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでもよい。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、フェネチル基、ナフチル基などが挙げられる。

g, j はそれぞれ独立に1以上、好ましくは1〜2の整数であり、 k, q はそれぞれ独立に0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつ $g + j + k + q$ が5以下である。

h は1以上、好ましくは1〜2の整数であり、 l, m はそれぞれ独立に0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつ $h + l + m$ が4以下である。

i は1以上、好ましくは1〜2の整数であり、 n, o はそれぞれ独立に0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつ $i + n + o$ が4以下である。

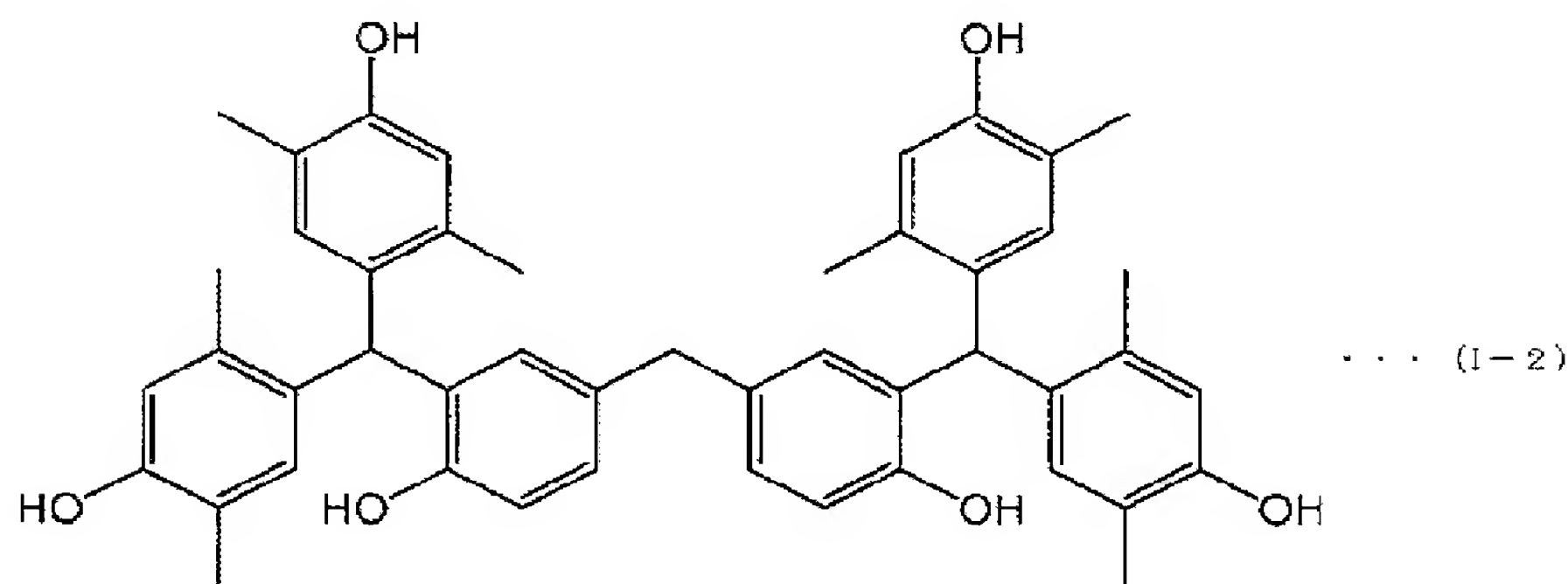
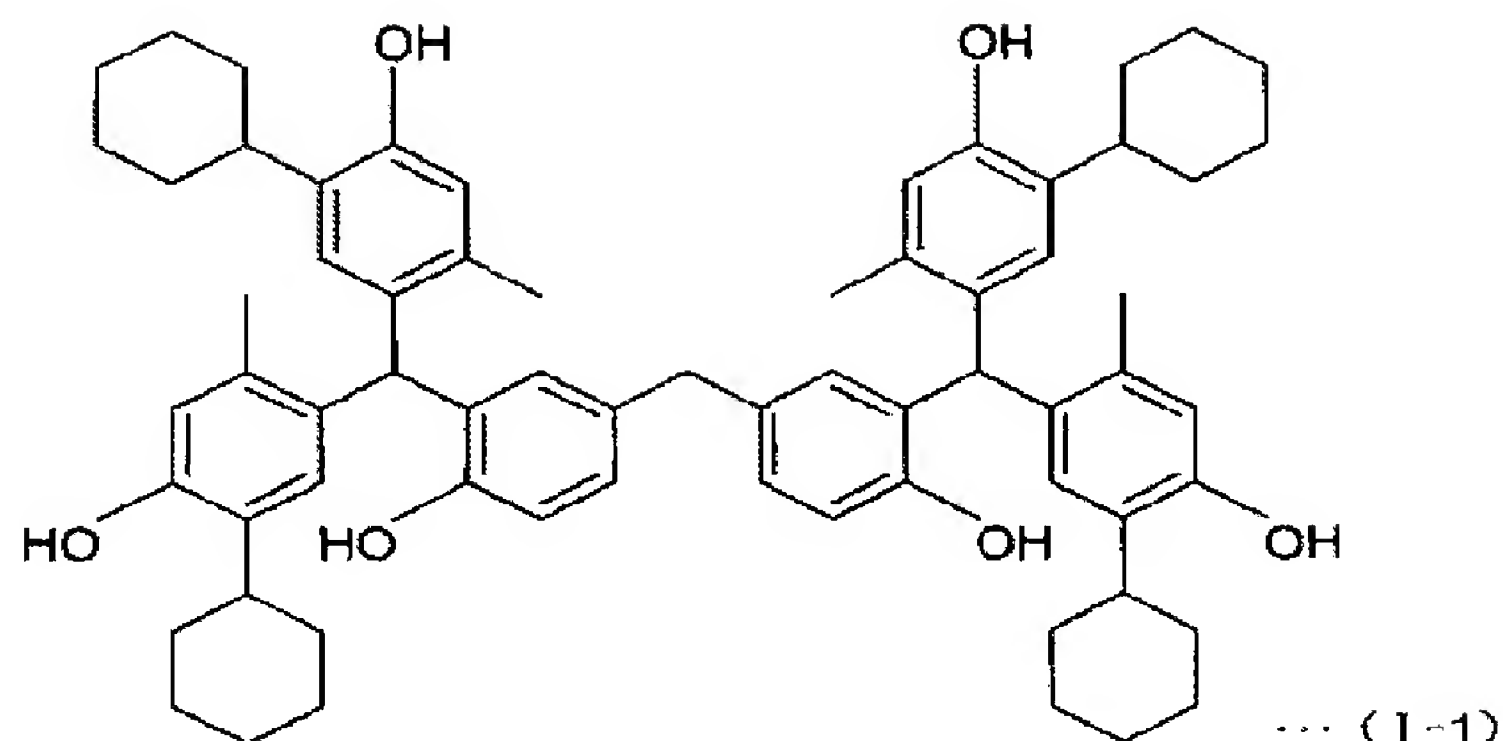
p は0または1であり、好ましくは1である。

これらの中でも、 R_{11} がシクロアルキル基であり、 j が1、かつ R_{12} が低級アルキル基、好ましくは炭素数1〜5の低級アルキル基であり、 k が1、かつ g が1のものが、好ましい。

さらに、好ましくは、 R_{11} がシクロアルキル基であり、 j が1、かつ R_{12} が低級アルキル基であり、 k が1、かつ g が1であり、かつ q と l と m と n と o が0であり、 h と i がともに1である化合物が、LERの低減された高解像性で微細なパターンが形成できるので好ましい。

[0017] 上記一般式(I)で表される多価フェノール化合物のなかでも、最も好ましいものは、下記式(I-1)及び(I-2)で表される多価フェノール化合物である。これは、これらの多価フェノール化合物が、アモルファスな膜を形成しやすいためである。

[0018] [化4]



[0019] 上記一般式(II)中、 R_{21} 、 R_{26} は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基又は芳香族炭化水素基であって、その構造中にヘテロ原子を含んでもよい。 R_{21} 、 R_{26} は、好ましくは、それぞれ独立に、直鎖状、分岐状または環状の、炭素数1～10、好ましくは炭素数1～5の低級アルキル基、炭素数5～6の環状アルキル基または炭素数6～10の芳香族炭化水素基である。該アルキル基または芳香族炭化水素基は、その構造中に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでもよい。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、フェネチル基、ナフチル基などが挙げられる。これらの中でも R_{21} 、 R_{26} は全て低級アルキル基が好ましい。この低級アルキル基は、炭素数1～5であることが更に好ましい。

d、gはそれぞれ独立に1以上、好ましくは1～2の整数であり、hは0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつd+g+hが5以下である。

e、iはそれぞれ独立に1以上、好ましくは1〜2の整数であり、jは0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつ $e+i+j$ が4以下である。

f、kはそれぞれ独立に1以上、好ましくは1〜2の整数であり、lは0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつ $f+k+l$ が5以下である。

mは1〜20、好ましくは2〜10の整数である。

[0020] 上記一般式(III)中、 R_{31} 〜 R_{36} は、それぞれ独立に、炭素数1〜10のアルキル基又は芳香族炭化水素基であって、その構造中にヘテロ原子をふくんでいてもよい。 R_{31} 〜 R_{36} は、好ましくは、それぞれ独立に、直鎖状、分岐状または環状の、炭素数1〜10、好ましくは1〜5の低級アルキル基、炭素数5〜6の環状アルキル基または炭素数6〜10の芳香族炭化水素基である。該アルキル基または芳香族炭化水素基は、その構造中に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでもよい。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、フェネチル基、ナフチル基などが挙げられる。これらの中でも R_{31} 〜 R_{36} は全て低級アルキル基が好ましい。この低級アルキル基は、炭素数1〜5であることが更に好ましい。

a、eはそれぞれ独立に1以上、好ましくは1〜2の整数であり、fは0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつ $a+e+f$ が5以下である。

b、hはそれぞれ独立に1以上、好ましくは1〜2の整数であり、gは0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつ $b+h+g$ が5以下である。

c、iはそれぞれ独立に1以上、好ましくは1〜2の整数であり、jは0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつ $c+i+j$ が5以下である。

dは1以上、好ましくは1〜2の整数であり、k、lはそれぞれ独立に0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつ $d+k+l$ が3以下である。

[0021] 本発明において、多価フェノール化合物(x)は、分子量が300〜2500である必要があり、好ましくは450〜1500、より好ましくは500〜1200である。分子量が上限値以下であることにより、LERの低減効果が充分なものとなる。また、解像性も向上する。また、下限値以上であることにより、良好なプロファイル形状のレジストパターンが形成できる。

[0022] また、多価フェノール化合物(x)は、本発明の効果を得るためには、分子量の分散

度 (M_w/M_n) が 1.5 以下である必要がある。これは、多価フェノール化合物 (x) が、分散度が 1.5 以下という狭い分子量分布を有することにより、多価フェノール材料中に、酸解離性溶解抑制基で保護されているフェノール性水酸基の数 (保護数) が異なる複数の低分子化合物 (X1) が含まれていても、各低分子化合物 (X1) のアルカリ溶解性が比較的均一になるためと考えられる。分散度は小さいほど好ましく、より好ましくは 1.4 以下、最も好ましくは 1.3 以下である。

なお、分散度とは通常、ポリマー等の多分散系の化合物に用いられるものであるが、単分散の化合物であっても、製造時における副生物や残留する出発物質などの不純物の存在により、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 等で分析した際に、見かけ上、その分子量に分布が生じる場合がある。つまり、単分散の化合物の場合に分散度が 1 であるとは純度が 100% であることを意味し、分散度が大きいほど不純物の量が多い。

本発明において、分散度は、このような見かけ上の分子量分布を示す化合物について、一般的に用いられているポリマーの質量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) の測定方法、例えば GPC 等により M_w および M_n を測定し、 M_w/M_n 比を求めることにより算出できる。

分散度は、最終目的生成物である多価フェノール化合物 (x) を合成後、反応副生成物や不純物を精製除去したり、分子量分別処理等の公知の方法により不要な分子量部分を除去して調節することができる。

[0023] また、多価フェノール化合物 (x) は、スピコート法によりアモルファス (非晶質) な膜を形成しうる材料である必要がある。

ここで、アモルファスな膜とは結晶化しない光学的に透明な膜を意味する。

スピコート法は、一般的に用いられている薄膜形成手法の 1 つであり、多価フェノール化合物がスピコート法によりアモルファスな膜を形成しうる材料であるかどうかは、8 インチシリコンウエーハ上にスピコート法により形成した塗膜が全面透明であるか否かにより判別できる。より具体的には、例えば以下のようにして判別できる。

まず、当該多価フェノール材料に、一般的にレジスト溶剤に用いられている溶剤を用いて、例えば乳酸エチル／プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート＝

40/60(質量比)の混合溶剤(以下、EMと略記する)を、濃度が14質量%となるよう溶解し、超音波洗浄器を用いて超音波処理(溶解処理)を施して溶解させ、該溶液を、ウェハ上に1500rpmにてスピンコートし、任意に乾燥ベーク(PAB, Post Applied Bake)を110°C、90秒の条件で施し、この状態で、目視にて、透明かどうかによりアモルファスな膜が形成されているかどうかを確認する。なお、透明でない曇った膜はアモルファスな膜ではない。

本発明において、多価フェノール材料(x)は、上述のようにして形成されたアモルファスな膜の安定性が良好であることが好ましく、例えば上記PAB後、室温環境下で2週間放置した後も、アモルファスな状態が維持されていることが好ましい。

[0024] <低分子化合物(X1)>

低分子化合物(X1)は、上記多価フェノール化合物(x)のフェノール性水酸基の水酸基の一部または全部を酸解離性溶解抑制基で置換することにより保護したものである。

酸解離性溶解抑制基としては、特に制限はなく、KrFやArF用の化学増幅型レジスト組成物に用いられるヒドロキシスチレン系樹脂、(メタ)アクリル酸系樹脂等において提案されている酸解離性溶解抑制基のなかから適宜選択して用いることができる。

具体的には、鎖状アルコキシアルキル基、第3級アルキルオキシカルボニル基、第3級アルキル基、第3級アルコキシカルボニルアルキル基及び環状エーテル基等が挙げられる。

[0025] 鎖状アルコキシアルキル基としては、1-エトキシエチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-メトキシメチルエチル基、メトキシメチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-メトキシプロピル基、1-エトキシプロピル基、1-n-ブトキシエチル基等が挙げられる。

第3級アルキルオキシカルボニル基としては、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基等が挙げられる。

第3級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基などのような鎖状第3級アルキル基、2-メチル-アダマンチル基、2-エチルアダマンチル基などのような脂肪族多環式基を含む第3級アルキル基等が挙げられる。

第3級アルコキシカルボニルアルキル基としては、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-アミルオキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

環状エーテル基としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

これらの中でも、解離性に優れ、低分子化合物(X1)の均一性を高め、LERを向上させることが可能な点から、鎖状アルコキシアルキル基が好ましく、1-エトキシエチル基やエトキシメチル基がより好ましい。

[0026] またパターン形成材料用基材中に、酸解離性溶解抑制基により保護されているフェノール性水酸基の数(保護数)が異なる複数の低分子化合物(X1)(以下、異性体ということがある)が含まれている場合、各異性体の保護数が近いほど、本発明の効果に優れ、好ましい。

[0027] パターン形成材料用基材中、低分子化合物(X1)の割合は、40質量%超であることが好ましく、50質量%超であることがより好ましく、80質量%超がさらに好ましく、最も好ましくは100質量%である。

[0028] <未保護体(X2)>

本発明のパターン形成材料用基材中において、上記多価フェノール化合物(x)におけるフェノール性水酸基が、酸解離性溶解抑制基により全く保護されていないもの(以下、未保護体(X2)という)はなるべく少ない方が好ましい。

本発明のパターン形成材料用基材中、未保護体(X2)の割合は、60質量%以下であることが好ましい。未保護体(X2)の割合は少ないほど好ましく、より好ましくは50質量%以下であり、さらに好ましくは10質量%以下であり、最も好ましくは0質量%である。未保護体(X2)が60質量%以下であると、パターンを形成した際、LERをさらに低減できる。また、解像性にも優れる。

[0029] パターン形成材料用基材は、例えば、一種または2種以上の多価フェノール化合物(x)について、そのフェノール性水酸基の全部または一部を、周知の手法により酸解離性溶解抑制基で保護する方法等により製造することができる。

未保護体(X2)の割合を60質量%以下とする方法としては、例えば、一種または2種以上の多価フェノール化合物(x)について、そのフェノール性水酸基の全部また

は一部を、周知の手法により酸解離性溶解抑制基で保護する方法等により製造した後、未保護体(X2)をゲルパーミュエーションクロマトグラフ(GPC)により、分取することや上記酸解離性溶解抑制基で保護する方法により調節できる。

また、低分子化合物(X1)において、各異性体の保護数は、上記酸解離性溶解抑制基で保護する方法により調節できる。

パターン形成材料用基材中の低分子化合物(X1)と該低分子化合物(X1)における各異性体、および未保護体(X2)の割合は、逆相クロマトグラフィー等の手段により測定することができる。

[0030] また、パターン形成材料用基材中のフェノール性水酸基の保護率、すなわち、酸解離性溶解抑制基で保護されたフェノール性水酸基および保護されていないフェノール性水酸基の合計量に対する酸解離性溶解抑制基で保護されたフェノール性水酸基の割合は、解像性、LER低減効果を考慮すると、5〜50モル%が好ましく、7〜30モル%がより好ましい。

[0031] 本発明の第2の態様(aspect)のパターン形成材料用基材は、2以上のフェノール性水酸基を有し、分子量が300〜2500である多価フェノール化合物(y)における前記フェノール性水酸基の一部または全部が酸解離性溶解抑制基で保護されている保護体(Y1)を含有してなるパターン形成材料用基材であって、該基材中、前記多価フェノール化合物(y)における前記フェノール性水酸基が酸解離性溶解抑制基で保護されていない未保護体(Y2)の割合が60質量%以下である。

ここで、多価フェノール化合物(y)は、酸解離性溶解抑制基で保護される前のものであり、酸解離性溶解抑制基で保護されたものは保護体(Y1)であり、保護されていないものは未保護体(Y2)であり、本発明のパターン形成材料用基材は、保護体(Y1)を含み、未保護体(Y2)が60質量%以下であることが必要である。

[0032] <多価フェノール化合物(y)>

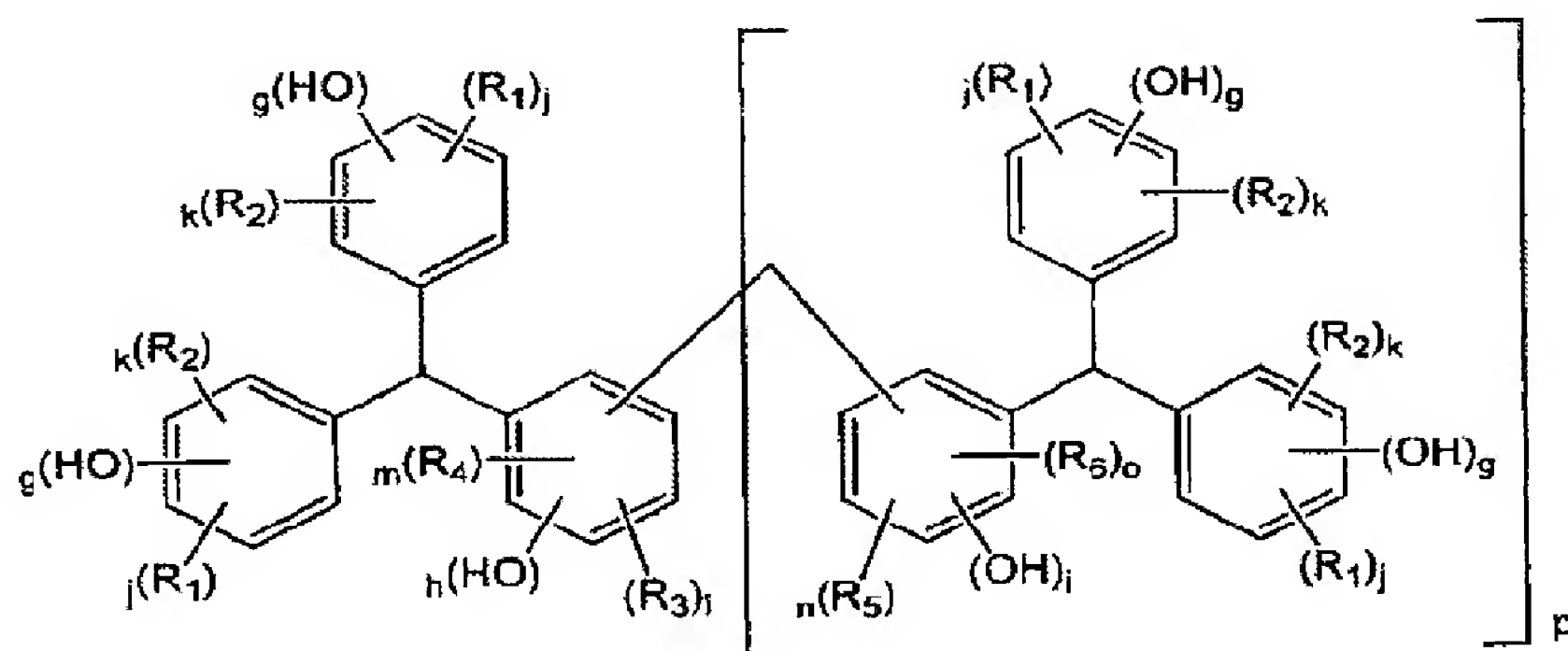
保護体および未保護体を構成する多価フェノール化合物(y)としては、2以上のフェノール性水酸基を有し、分子量が300〜2500である多価フェノール化合物であれば特に限定されず、例えば、非化学増幅型のg線やi線レジストにおける増感剤や耐熱性向上剤として知られている多価フェノール化合物を用いることができる。そのよう

な多価フェノール化合物としては、例えば、次のようなものが挙げられる。

ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)-2-(2', 3', 4'-トリヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾールまたはキシレノールなどのフェノール類のホルマリン縮合物の4核体などが挙げられる。

[0033] 前記多価フェノール化合物(y)は、特に、下記一般式(IV)で表される多価フェノール化合物が、本発明の効果に優れることから、好ましい。

[0034] [化5]



... (IV)

[0035] 上記式中、 $R_1 \sim R_6$ は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基または芳香族炭化水素基であって、その構造中にヘテロ原子を含んでもよい。より具体的には、 $R_1 \sim R_6$ は、それぞれ独立に直鎖状、分岐状または環状の、炭素数1～10、好ましくは1～5の低級アルキル基、5～6の環状アルキル基または芳香族炭化水素基である。該アルキル基または芳香族炭化水素基は、その構造中に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでもよい。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、フェネチル基、ナフチル基などが挙げられる。

g, j はそれぞれ独立に1以上、好ましくは1～2の整数であり、 k は0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつ $g + j + k$ が5以下である。

h は1以上、好ましくは1～2の整数であり、 l, m はそれぞれ独立に0または1以上、好ましくは2を超えない整数であり、かつ $h + l + m$ が4以下である。

i は1以上、好ましくは1～2の整数であり、 n, o はそれぞれ独立に0または1以上、好ましくは2を超えないの整数であり、かつ $i + n + o$ が4以下である。

p は0または1であり、好ましくは1である。

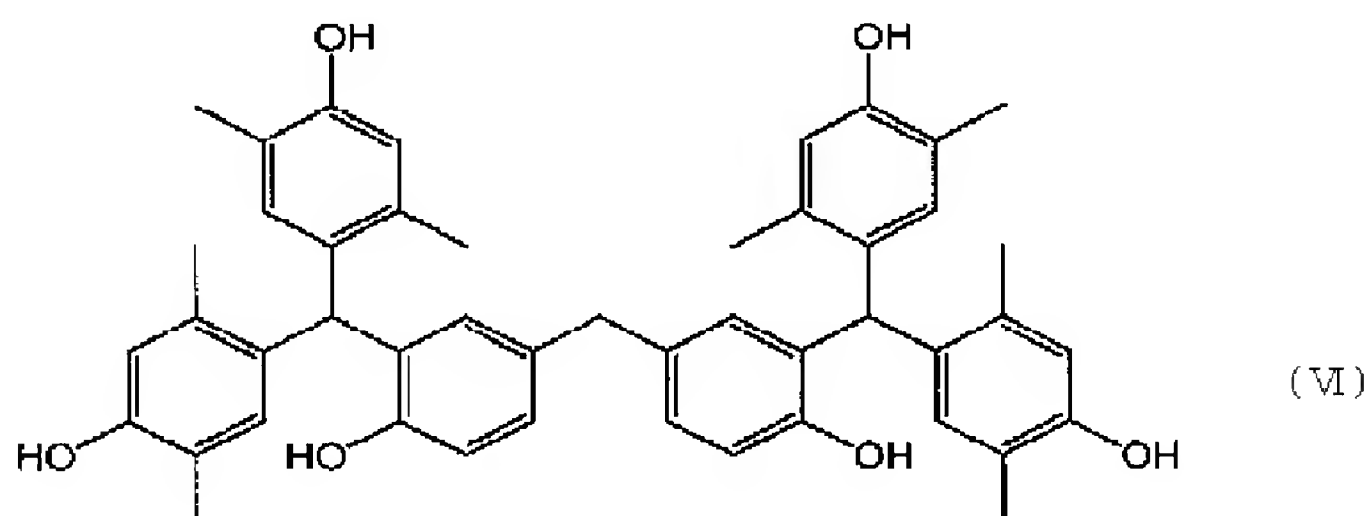
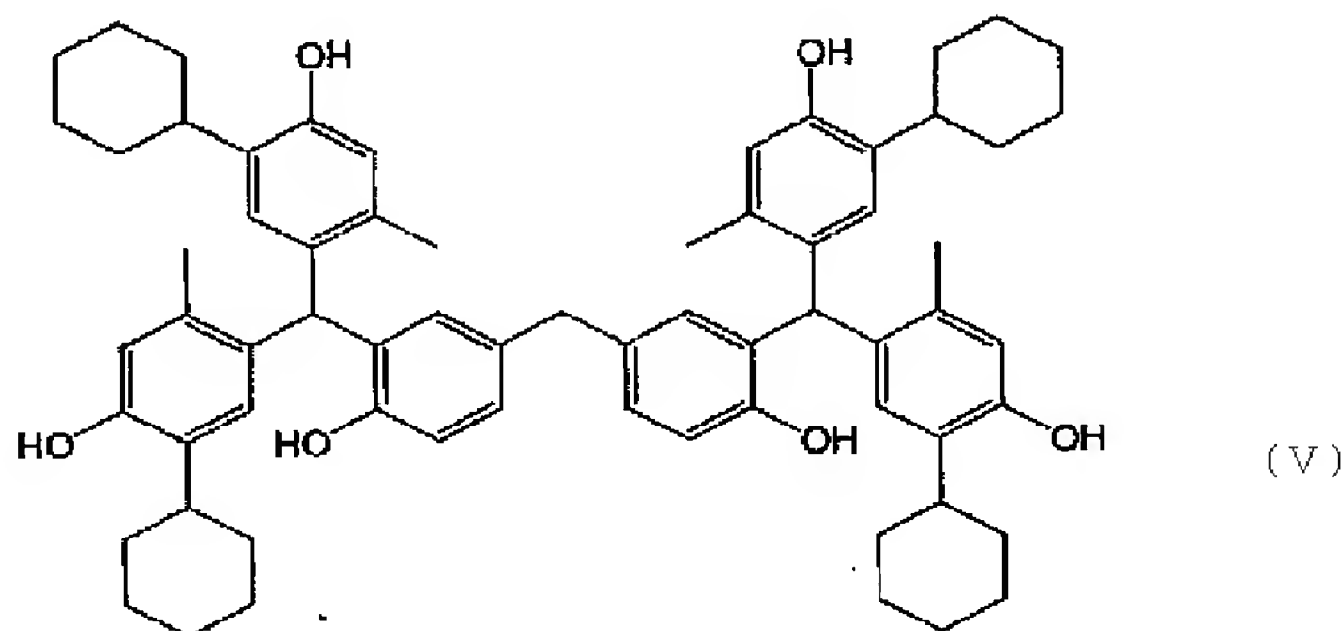
これらの中でも、 R_1 がシクロアルキル基又は炭素数1～5の低級アルキル基であり、 j が1、かつ R_2 が低級アルキル基であり、 k が1、かつ g が1のものが、好ましい。

さらに、好ましくは、 R_1 がシクロヘキシル基又は炭素数1～5の低級アルキル基であり、 j が1、かつ R_2 が低級アルキル基であり、 k が1、かつ g が1であり、かつ l と m と n と o が0であり、 h と i がともに1である化合物が、LERの低減された高解像性で微細なパタ

ーンが形成できるので好ましい。

[0036] 上記一般式(I)で表される多価フェノール化合物のなかでも、最も好ましいものは、下記式(V)又は(VI)で表される多価フェノール化合物である。

[0037] [化6]



[0038] 本発明において、多価フェノール化合物(y)は、分子量が300〜2500である必要があり、好ましくは450〜1500、より好ましくは500〜1200である。分子量が上限値以下であることにより、LERの低減効果が充分なものとなる。また、解像性も向上する。また、下限値以上であることにより、良好なプロファイル形状のレジストパターンが形成できる。

[0039] また、前記多価フェノール化合物(y)は、分子量の分散度(Mw/Mn)が1.5以下であると、さらに本発明の効果に優れるため、好ましい。これは、多価フェノール化合物(y)の分子量分布が狭いほど、各保護体および未保護体のアルカリ溶解性が比較的均一になるためと考えられる。分散度は小さいほど好ましく、より好ましくは1.4以下、最も好ましくは1.3以下である。なお、当該基材に用いられる多価フェノール化合物(y)が1種単独である場合、分散度は1である。

分散度は、最終目的生成物である多価フェノール化合物(y)を合成後、反応副生

成物や不純物を精製除去したり、分子量分別処理等の公知の方法により不要な分子量部分を除去することにより調節することができる。

分散度は、一般的に用いられているポリマーの質量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)の測定方法、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー等によりMwおよびMnを測定し、Mw/Mn比を求めることにより算出できる。

また、前記多価フェノール化合物(y)は、スピンコート法によりアモルファス(非晶質)な膜を形成しうる材料であることが好ましい。ここでアモルファスな膜とは結晶化していない光学的に透明な膜を意味する。この多価フェノール化合物がスピンコート法によりアモルファスな膜を形成しうる材料であるかどうかの判別法は上記多価フェノール化合物(x)の判別法と同じである。

[0040] <保護体(Y1)>

保護体(Y1)は、上記多価フェノール化合物(y)のフェノール性水酸基の水酸基の一部または全部を酸解離性溶解抑制基で置換することにより保護したものである。

酸解離性溶解抑制基としては、特に制限はなく、KrFやArF用の化学増幅型レジスト組成物に用いられるヒドロキシスチレン系樹脂、(メタ)アクリル酸系樹脂等において提案されている酸解離性溶解抑制基のなかから適宜選択して用いることができる。

具体的には、鎖状アルコキシアルキル基、第3級アルキルオキシカルボニル基、第3級アルキル基、第3級アルコキシカルボニルアルキル基及び環状エーテル基等が挙げられる。

[0041] 鎖状アルコキシアルキル基としては、1-エトキシエチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-メトキシメチルエチル基、メトキシメチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-メトキシプロピル基、1-エトキシプロピル基、1-n-ブトキシエチル基等が挙げられる。

第3級アルキルオキシカルボニル基としては、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基等が挙げられる。

第3級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基などのような鎖状第3級アルキル基、2-メチル-アダマンチル基、2-エチルアダマンチル基などのような脂肪族多環式基を含む第3級アルキル基等が挙げられる。

第3級アルコキシカルボニルアルキル基としては、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-アミルオキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

環状エーテル基としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられる。

これらの中でも、解離性に優れ、保護体(Y1)の均一性を高め、LERを向上させることが可能な点から、鎖状アルコキシアルキル基が好ましく、1-エトキシエチル基やエトキシメチル基がより好ましい。

[0042] また、保護体(Y1)中に、酸解離性溶解抑制基により保護されているフェノール性水酸基の数(保護数)が異なる複数の多価フェノール化合物(以下、異性体ということがある)が含まれている場合、各異性体の保護数が近いほど、本発明の効果に優れ、好ましい。

[0043] パターン形成材料用基材中、保護体(Y1)の割合は、40質量%超であることが好ましく、50質量%超であることがより好ましく、80質量%超がさらに好ましく、最も好ましくは100質量%である。

[0044] <未保護体(Y2)>

未保護体(Y2)は、上記多価フェノール化合物(y)のフェノール性水酸基の水酸基が酸解離性溶解抑制基により全く保護されていないものであり、本発明のパターン形成材料用基材中、未保護体(Y2)の割合は60質量%以下である必要がある。未保護体(Y2)の割合は少ないほど好ましく、より好ましくは50質量%以下であり、さらに好ましくは10質量%以下であり、最も好ましくは0質量%である。未保護体(Y2)が60質量%以下であることにより、パターンを形成した際、LERを低減できる。また、解像性にも優れる。

[0045] パターン形成材料用基材は、保護体(Y1)を、例えば、一種または2種以上の多価フェノール化合物(y)について、そのフェノール性水酸基の全部または一部を、周知の手法により酸解離性溶解抑制基で保護する方法等により製造した後、未保護体(Y2)をゲルパーミュエーションクロマトグラフ(GPC)により分取することや上記酸解離性溶解抑制基で保護する方法の条件によって(Y2)の割合を60質量%以下とすることによって製造できる。

また、保護体(Y1)において、各異性体の保護数は、上記酸解離性溶解抑制基で保護する方法の条件により調節できる。

パターン形成材料用基材中の保護体(Y1)と保護体(Y1)における各異性体、および未保護体(Y2)の割合は、逆相クロマトグラフィー等の手段により測定することができる。

また、パターン形成材料用基材中のフェノール性水酸基の保護率、すなわち、酸解離性溶解抑制基で保護されたフェノール性水酸基および保護されていないフェノール性水酸基の合計量に対する酸解離性溶解抑制基で保護されたフェノール性水酸基の割合は、解像性、LER低減効果を考慮すると、5〜50モル%が好ましく、7〜30モル%がより好ましい。

[0046] 本発明のパターン形成材料用基材は、後述するポジ型レジスト組成物の基材として好適である。

[0047] <<ポジ型レジスト組成物>>

本発明の第3の態様(aspect)ポジ型レジスト組成物は、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する基材成分(A)(以下、(A)成分ということがある。)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)(以下、(B)成分ということがある。)とを含む。

前記(A)成分においては、露光により前記(B)成分から発生した酸が作用すると、酸解離性溶解抑制基が解離し、これによって(A)成分全体がアルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。

そのため、レジストパターンの形成において、該ポジ型レジスト組成物からなるレジスト膜を選択的に露光すると、または露光に加えて露光後加熱すると、露光部はアルカリ可溶性へ転じる一方で未露光部はアルカリ不溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することによりポジ型のレジストパターンが形成できる。

[0048] <(A)成分>

(A)成分は、前記本発明の第1又は第2の態様(aspect)パターン形成材料用基材(以下、多価フェノール系基材材料(A1)という)である。

本発明のポジ型レジスト組成物における(A)成分の含有量は、形成しようとするレ

ジスト膜厚に応じて調整すればよい。一般的には、固形分濃度にして、3〜25質量%、より好ましくは10〜20質量%である。

[0049] < (B) 成分 >

本発明において、(B)成分は、従来の化学増幅型レジスト組成物において使用されている公知の酸発生剤から特に限定せずに用いることができる。このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類、ジアゾメタンニトロベンジルスルホネート類などのジアゾメタン系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

[0050] オニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。これらのなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。

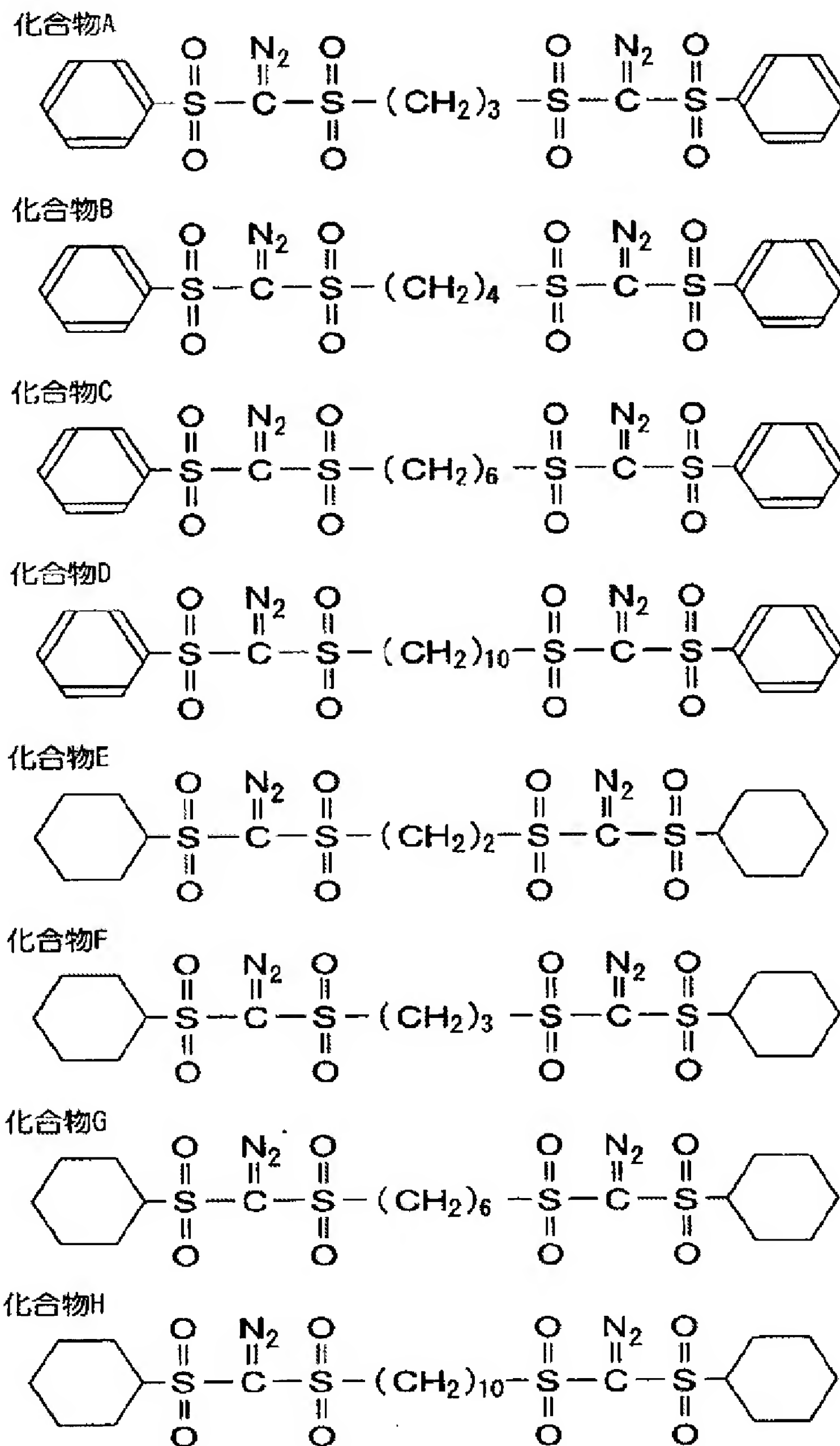
[0051] オキシムスルホネート系酸発生剤の具体例としては、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセト

ニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-p-メチルフェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-ブロモフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。これらの中で、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリルが好ましい。

[0052] ジアゾメタン系酸発生剤のうち、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

また、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類としては、例えば、以下に示す構造をもつ1, 3-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン(化合物A、分解点135°C)、1, 4-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ブタン(化合物B、分解点147°C)、1, 6-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(化合物C、融点132°C、分解点145°C)、1, 10-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン(化合物D、分解点147°C)、1, 2-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)エタン(化合物E、分解点149°C)、1, 3-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン(化合物F、分解点153°C)、1, 6-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(化合物G、融点109°C、分解点122°C)、1, 10-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン(化合物H、分解点116°C)などを挙げることができる。

[0053] [化7]



[0054] (B)成分としては、1種の酸発生剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対し、0.5〜30質量部、好ましくは1〜10質量部である。上記範囲より少ないとパターン形成が十分に行われないおそれ

があり、上記範囲を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

[0055] <有機溶剤(C)>

本発明のポジ型レジスト組成物は、上述した(A)成分、(B)成分、および後述する任意の各成分を、有機溶剤(C)に溶解させて製造することができる。

有機溶剤(C)としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、γ-ブチロラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、またはジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル(EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。

これらの有機溶剤(C)は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

また、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)と極性溶剤とを混合した混合溶媒は好ましいが、その配合比は、PGMEAと極性溶剤との相溶性等を考慮して適宜決定すればよいが、好ましくは1:9〜9:1、より好ましくは2:8〜8:2の範囲内とすることが好ましい。

より具体的には、極性溶剤としてELを配合する場合は、PGMEA:ELの質量比が好ましくは2:8〜8:2、より好ましくは3:7〜7:3であると好ましい。

また、有機溶剤(C)として、その他には、PGMEA及びELの中から選ばれる少なくとも1種とγ-ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、

前者と後者の質量比が好ましくは70:30〜95:5とされる。

有機溶剤(C)の使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定されるものであるが、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度2〜20質量%、好ましくは5〜15質量%の範囲内とされる。

[0056] <(D)成分>

本発明のポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性(post exposure stability of the latent image formed by the pattern wise exposure of the resist layer)などを向上させるために、さらに任意の成分として、含窒素有機化合物(D) (以下、(D)成分という)を配合させることができる。

この(D)成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。

ここで、脂肪族アミンとは炭素数15以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリスプロパノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンやトリスプロパノールアミンのような第3級アルカノールアミンやトリ-n-オクチルアミンのような第3級アミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(D)成分は、(A)成分100質量部に対して、通常、0.01〜5.0質量部の範囲で用いられる。

[0057] <(E)成分>

また、前記(D)成分との配合による感度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き経時安定性(post exposure stability of the latent image formed by the pattern wise exposure of the resist layer)等の向上の目的で、さらに任意の成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体(E) (以下、(E)成分という)を含有させることができる。なお、(D)成分と(E)成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(E)成分は、(A)成分100質量部当たり0.01〜5.0質量部の割合で用いられる。

[0058] <(G)その他の任意成分>

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

付加的樹脂としては、例えば、従来の化学増幅型のKrF用ポジ型レジスト組成物、ArF用ポジ型レジスト組成物等のベース樹脂として提案されているものが挙げられ、レジストパターン形成時に用いる露光光源の種類に応じて適宜選択できる。付加的樹脂の割合は、本発明の効果を損なわない範囲とし、ポジ型レジスト組成物の総固形分に対し、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

[0059] <<レジストパターン形成方法>>

本発明のポジ型レジスト組成物を用いて、例えば以下の様なレジストパターン形成方法によりレジストパターンを形成することができる。

すなわち、まずシリコンウェーハのような基板の上に、上記ポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80〜150℃の温度条件下、プレバーク(PAB)を40〜120秒間、好ましくは60〜90秒間施し、これに例えば電子線描画装置などにより、電子線や極紫外線等を選択的に露光する。すなわちマスクパターンを介して露光する、ま

たはマスクパターンを介さずに電子線を直接照射して描画した後、70〜150℃の温度条件下、PEB(露光後加熱)を40〜500秒間、好ましくは60〜300秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1〜10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV(極紫外線)、VUV(真空紫外線)、EB(電子線)、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。特に、本発明にかかるポジ型レジスト組成物は、EBおよびEUV、特にEBに対して有効である。

[0060] 上述のように、本発明のパターン形成材料用基材、即ち多価フェノール系基材(A1)を基剤成分として含有するポジ型レジスト組成物により、LERの低減された高解像性の微細なパターンが形成できる。

LERが低減される理由としては、定かではないが、以下の理由が考えられる。すなわち、レジストパターンを形成した際のレジスト膜表面における荒れ(LER)は、例えば下記の1.、2.のような、レジスト膜の基材成分を構成する分子(以下、「レジスト膜の基材成分を構成する分子」を「マトリクス分子」ということがある。)ごとのアルカリ現像液に対する溶解性のばらつきにその原因のひとつを求めることができる。

1. 酸解離性溶解抑制基で部分保護あるいは全保護されたアルカリ可溶性基を有するマトリクス分子を含有する基材中、各マトリクス分子が有する酸解離性溶解抑制基の数や、未保護のアルカリ可溶性基の数、各マトリクス分子の分子量分布の広さ(多分散)などがもたらす、基材自体のアルカリ溶解性のばらつき

2. 露光時に化学増幅型アルカリ可溶性マトリクスに付加された酸解離性保護基の脱保護反応のばらつき

[0061] このような考えに基づいたとき、従来よりレジストの基材成分として用いられているポリマーの場合、少なくとも上記要因のうちの1.を制御することが困難である。すなわち、ポリマーは、重合などの手法により得られるが、得られるポリマーの分子量を均一に

することは非常に困難である。例えば比較的均一な分子量分布のポリマーが得られるプロセスとしてリビング重合があるが、リビング重合を適用するためには、使用できるモノマーの骨格、重合溶媒などに多くの制限があり、実際には、均一な分子量のポリマーを得ることは困難である。さらに、通常パターン形成材料に使用されるポリマーとしては、構造やアルカリ可溶性等の機能性が異なる2種類以上のモノマーを用いた共重合体が用いられているが、異なる側鎖構造を有するモノマーを各共重合体に均一に導入すること、すなわち得られる共重合体のモノマー組成を、各共重合体ごとに完全に一致させること、および各共重合体中での各モノマーの分布を均一にすることは極めて困難である。

このように、ミクロな視点で見た場合に分子量分布やモノマー組成比が不均一であるポリマーをパターン形成材料の基材として用いるために、リソグラフィ過程において多くの問題が生じると考えられる。例えば、レジスト膜を形成するためのスピンコーティング過程において、親水性の高いポリマー同士、疎水性の高いポリマー同士がそれぞれドメインを形成し、それによって酸発生剤等の分布にもばらつきが生じる。その結果、露光部と未露光部と界面において、発生した酸による酸解離性溶解抑制基の解離(脱保護反応)が進行する際の進行度が均一でなく、脱保護反応後の各ポリマーのアルカリ溶解性にばらつきが生じ、レジスト膜の溶解速度にもばらつきが生じる。

そして、このようなレジスト中の各ポリマーの溶解性のわずかな差がLERを増大させてしまう。したがって、LERを低減するためには各ポリマーのアルカリ溶解挙動を制御しなければならないが、上述のように、ポリマー自体のアルカリ溶解性を均一にすることは難しく、LERの低減は困難である。

[0062] また、上述した特許文献1, 2等において提案されている低分子材料の場合、ポリマーに比べて平均自乗半径が小さい点でLERを増大させにくいと考えられるが、保護体と未保護体のアルカリ溶解性の差については全く考慮されておらず、そのため、LERを十分に低減させることができなかった筈である。

更には、本発明の第1の態様(aspect)に関して言えば、その材料自体がアモルファスな膜を形成できる材料であるかどうかについても全く考慮されておらず、このため、

LERを十分に低減させることができなかったと考えられる。すなわち、LERの悪化の原因として、ストレージ中にレジスト組成物中に経時的に異物が生じる異物経時(storage stability as a resist solution)の問題や、パターン形成時にパターン表面に見られる現像欠陥(ディフェクト)の問題が考えられるが、本発明者らの検討によれば、定かではないが、これらの問題は、上記低分子化合物が結晶性の高い材料であるため、それ自体でアモルファスな膜を形成できないことがその一因であると推測される。つまり、LERの低減のためには、マトリクス自体がアモルファスで安定な膜を形成することが望ましいと考えられる。

なお、従来のレジスト組成物において、マトリクス自体が結晶性の高い材料であったとしても、一般的に、物質の結晶性は、構造を異にする物質、いわゆる不純物が混入することにより低下することが知られており、そのことから、酸解離性の保護基を付与されたアルカリ可溶性のマトリクスに、酸発生剤、クエンチャ、溶媒など複数の構成物を加えたレジスト組成物全体としては、アモルファスな膜を提供できる材料であると考えられる。

[0063] これに対し、本発明の第1の態様(aspect)のパターン形成材料用基材は、特定の分子量、分子量の分散度を有し、アモルファスな膜を形成しうる多価フェノール化合物(x)、特に特定の構造(I)〜(III)を有する多価フェノール化合物のフェノール性水酸基(アルカリ可溶性基)を酸解離性溶解抑制基で保護した低分子化合物(X1)を含有することにより、材料全体のアルカリ溶解性が比較的均一となっており、それによってLERが改善されることが考えられる。

[0064] また、本発明の第2の態様(aspect)のパターン形成材料用基材は特定の分子量範囲内の多価フェノール化合物(y)のフェノール性水酸基(アルカリ可溶性基)を酸解離性溶解抑制基で保護した保護体(Y1)を含み、未保護体(Y2)の割合を所定量以下とすることにより、全体のアルカリ溶解性が比較的均一となっており、それによってLERが改善されることが考えられる。

[0065] また、本発明の第1及び第2の態様(aspect)のパターン形成用基材に含まれる低分子化合物は、特定範囲の低分子であるが故に、一分子内のアルカリ可溶性基の保護数が少数であっても、基材全体としては十分な保護数となるため、これらを含有

するポジ型レジスト組成物の露光後の溶解コントラストを十分に得ることができ、解像性も向上する。

さらに、本発明においては、現在のリソグラフィプロセスにおいて問題となっている問題の1つであるディフェクト(現像欠陥)も改善される。すなわち、ディフェクトは、様々な要因により様々な様態で現出するものであるが、レジスト組成物中、さらに言えば基材中の、極度に溶解挙動の異なるポリマーが主たる原因の一つとして認識されている。現在レジストに用いられているポリマー系で言えば、アルカリ溶解性を持たない非酸解離性溶解抑制基を有するモノマーが高い割合で導入されたようなポリマーは、露光部においても酸による極性変化度合いが極端に低く、現像のこりとして観察されたり、あるいは周りの高分子が溶解するために現像プロセス中に一度は溶解してもその後の純水によるリンスプロセスへの移行の際に再析出してレジスト薄膜表面に付着することなどが予想される。しかし、本発明においては、上述したように、材料中の各分子のアルカリ溶解性が比較的均一であるため、ディフェクトについても改善されることが考えられる。

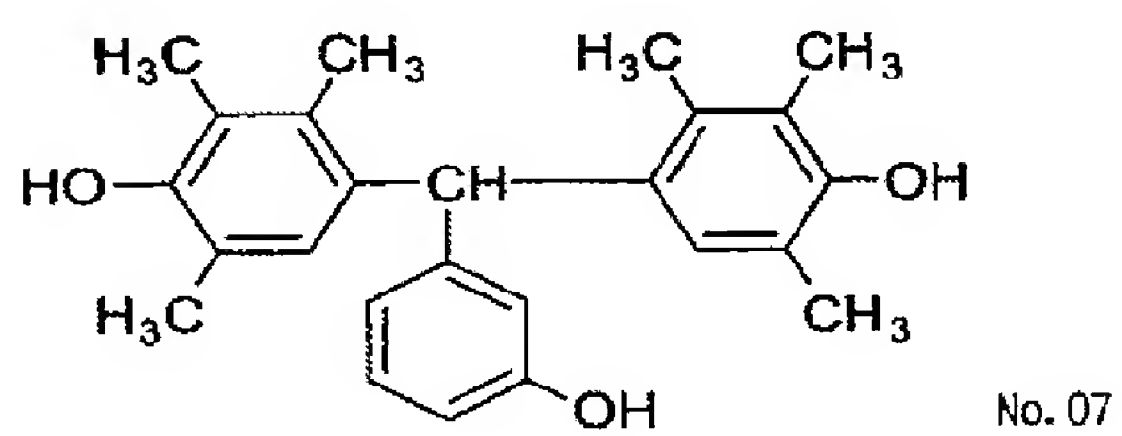
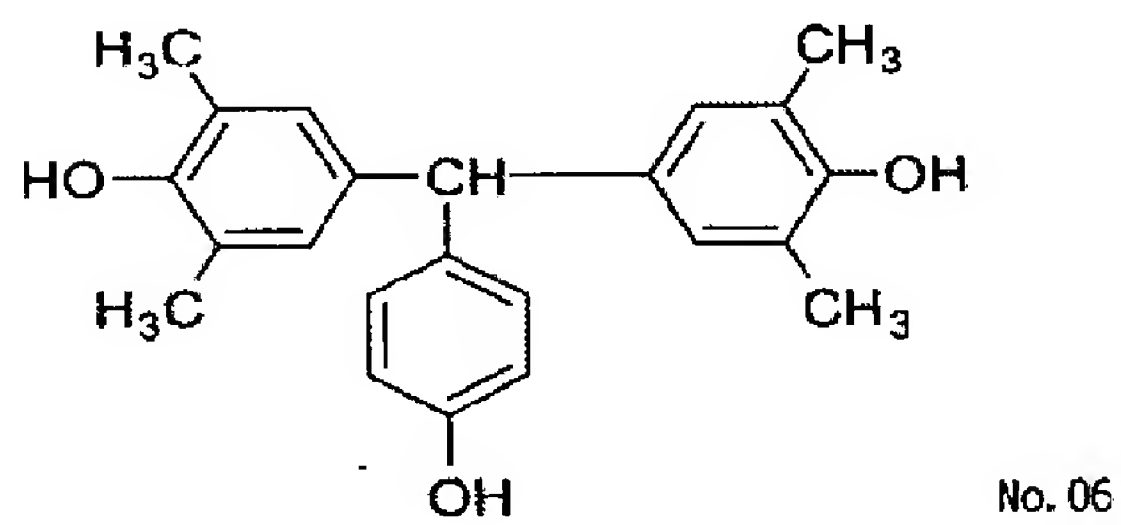
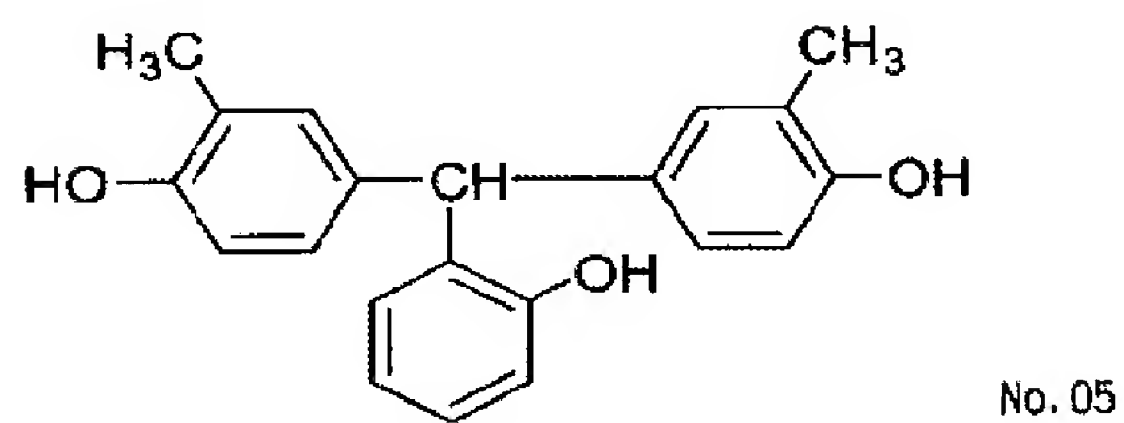
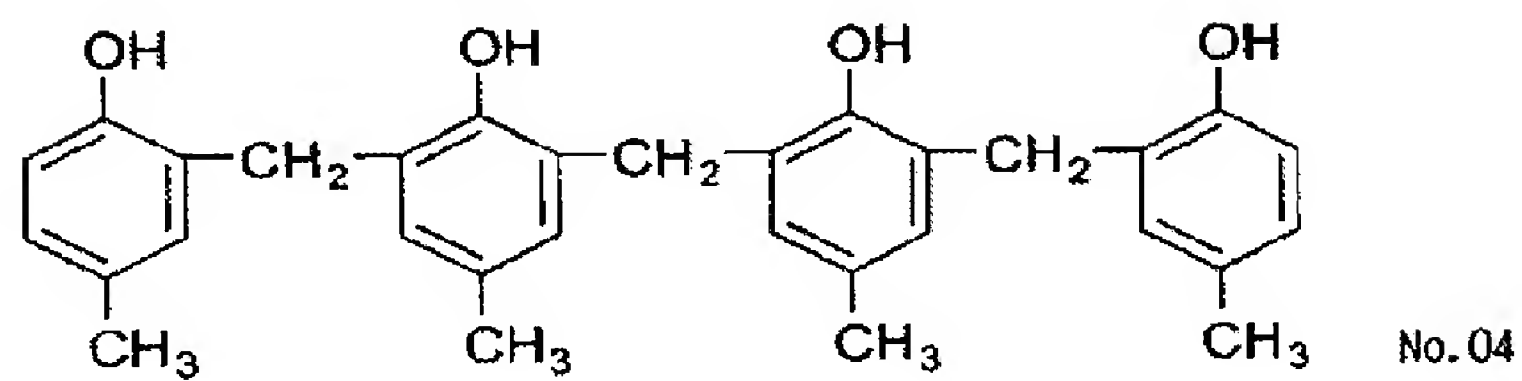
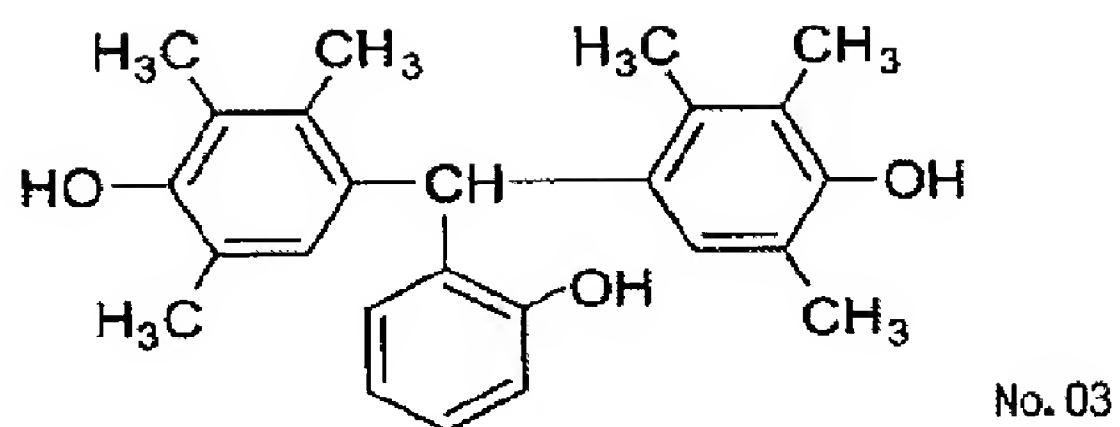
実施例

[0066] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

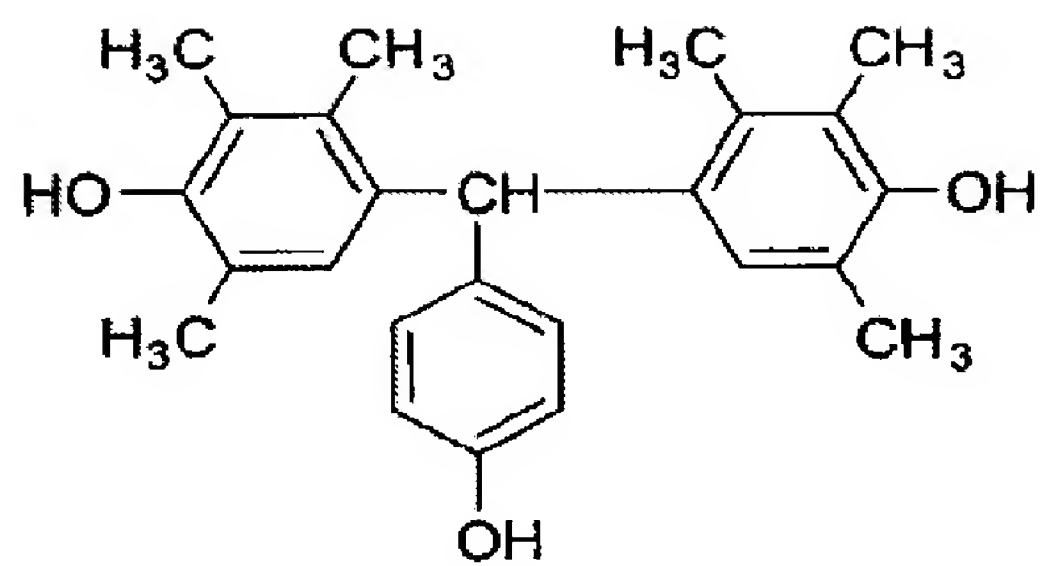
参考例1

下記式で表される多価フェノール化合物No. 01～19について、下記の手順で溶解性およびアモルファス性を評価した。

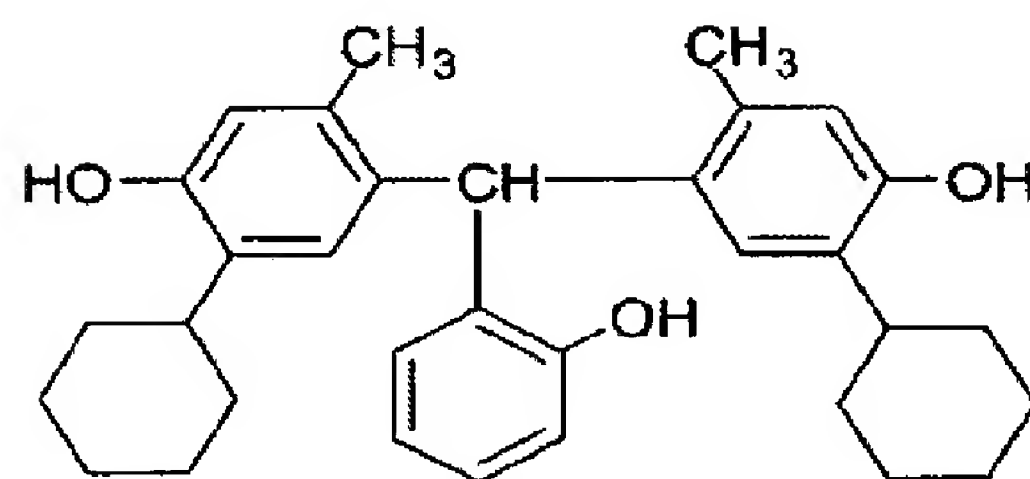
[0067] [化8]



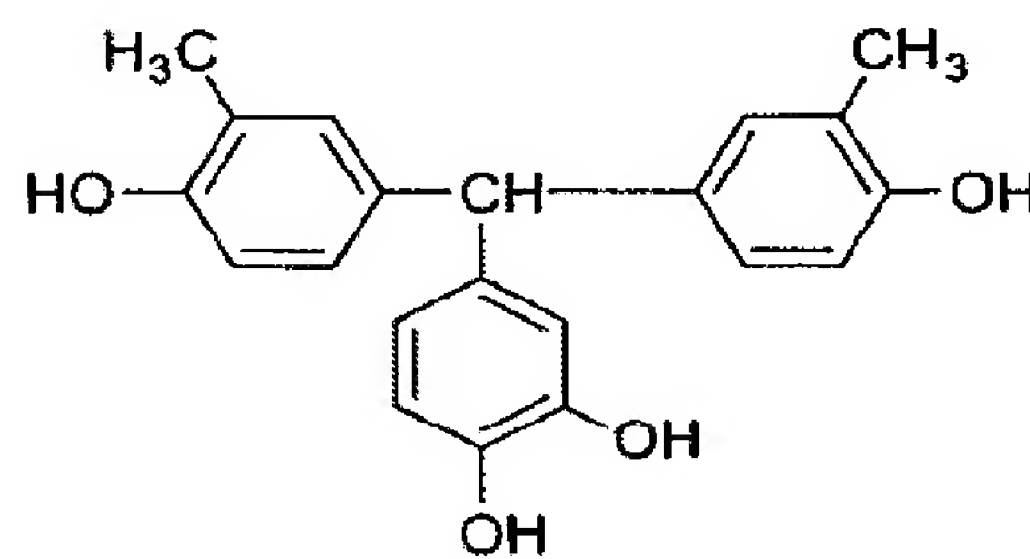
[0068] [化9]



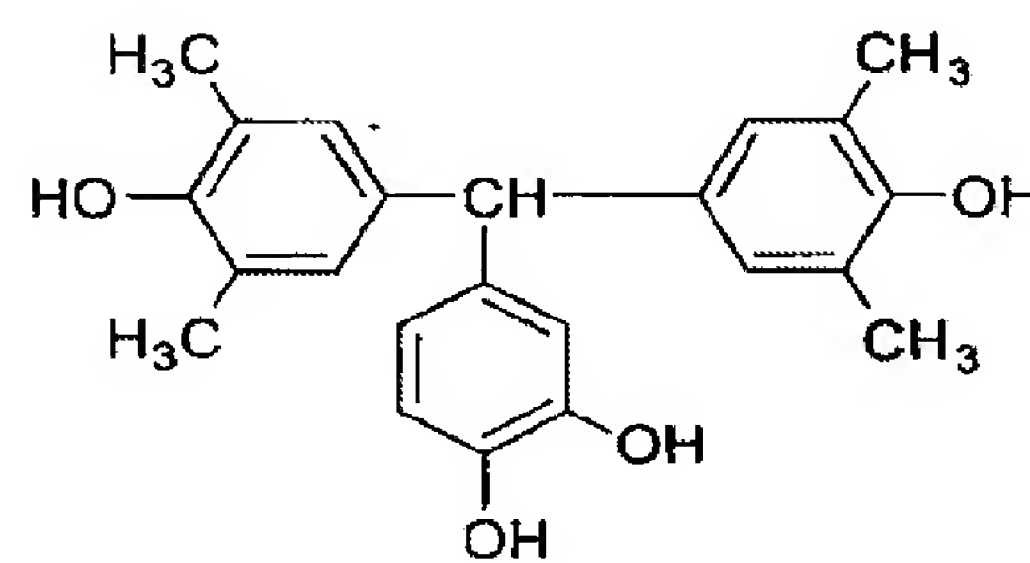
No. 08



No. 09

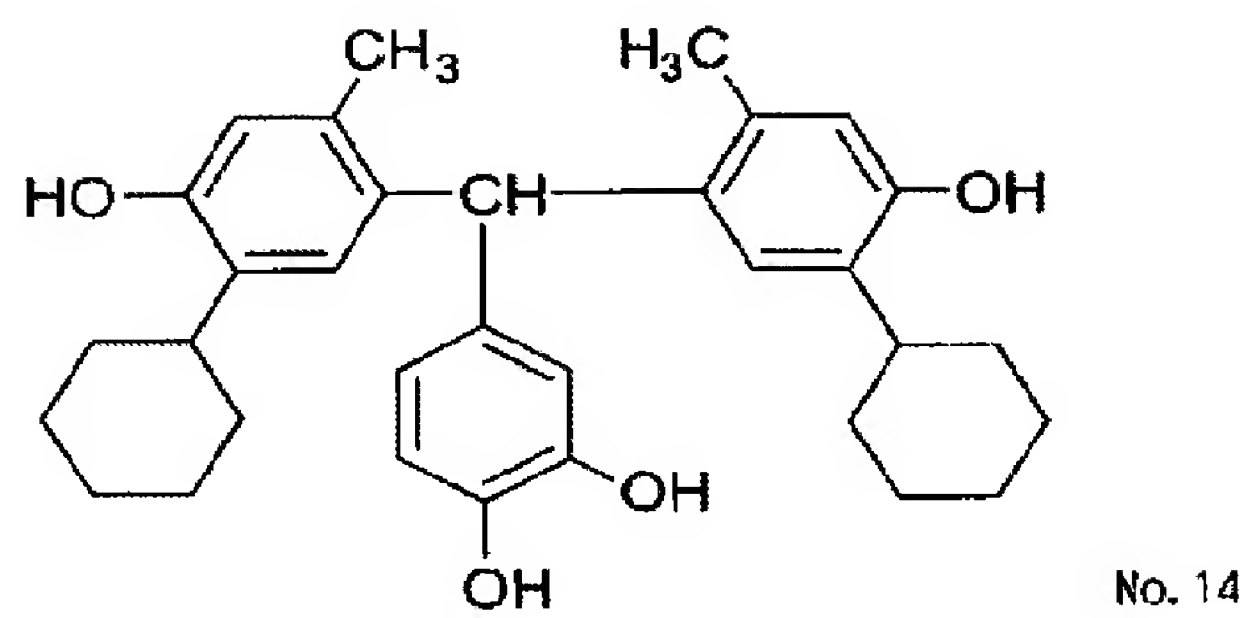


No. 12

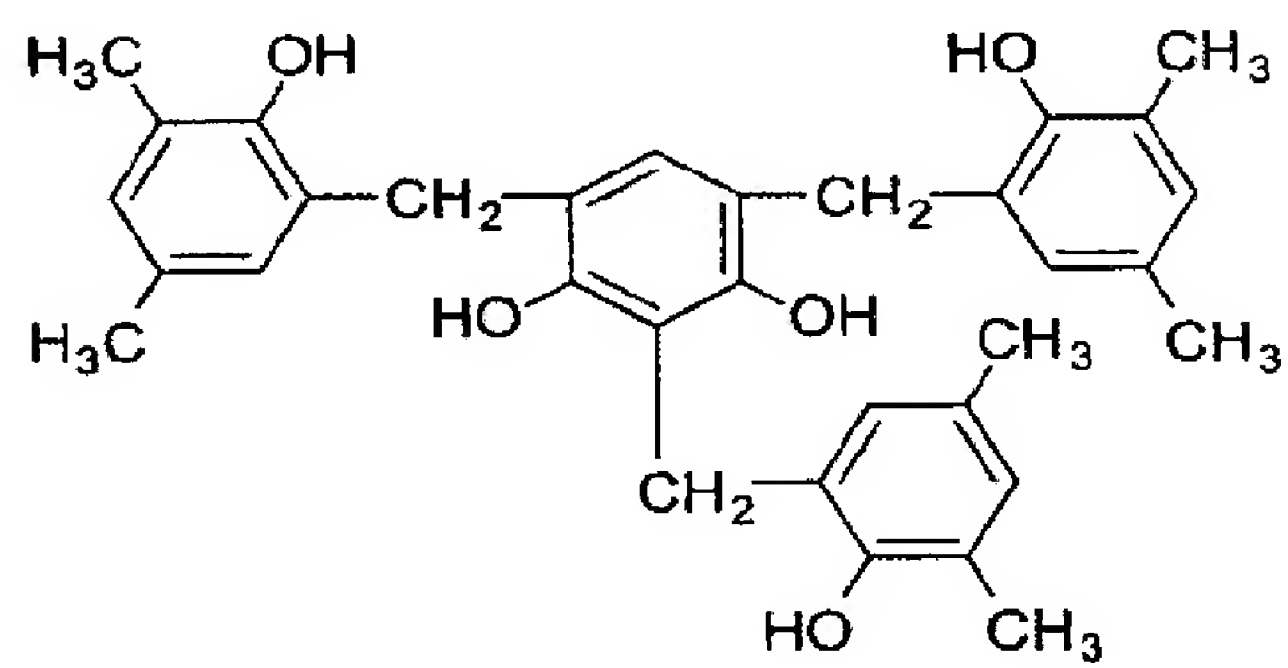


No. 13

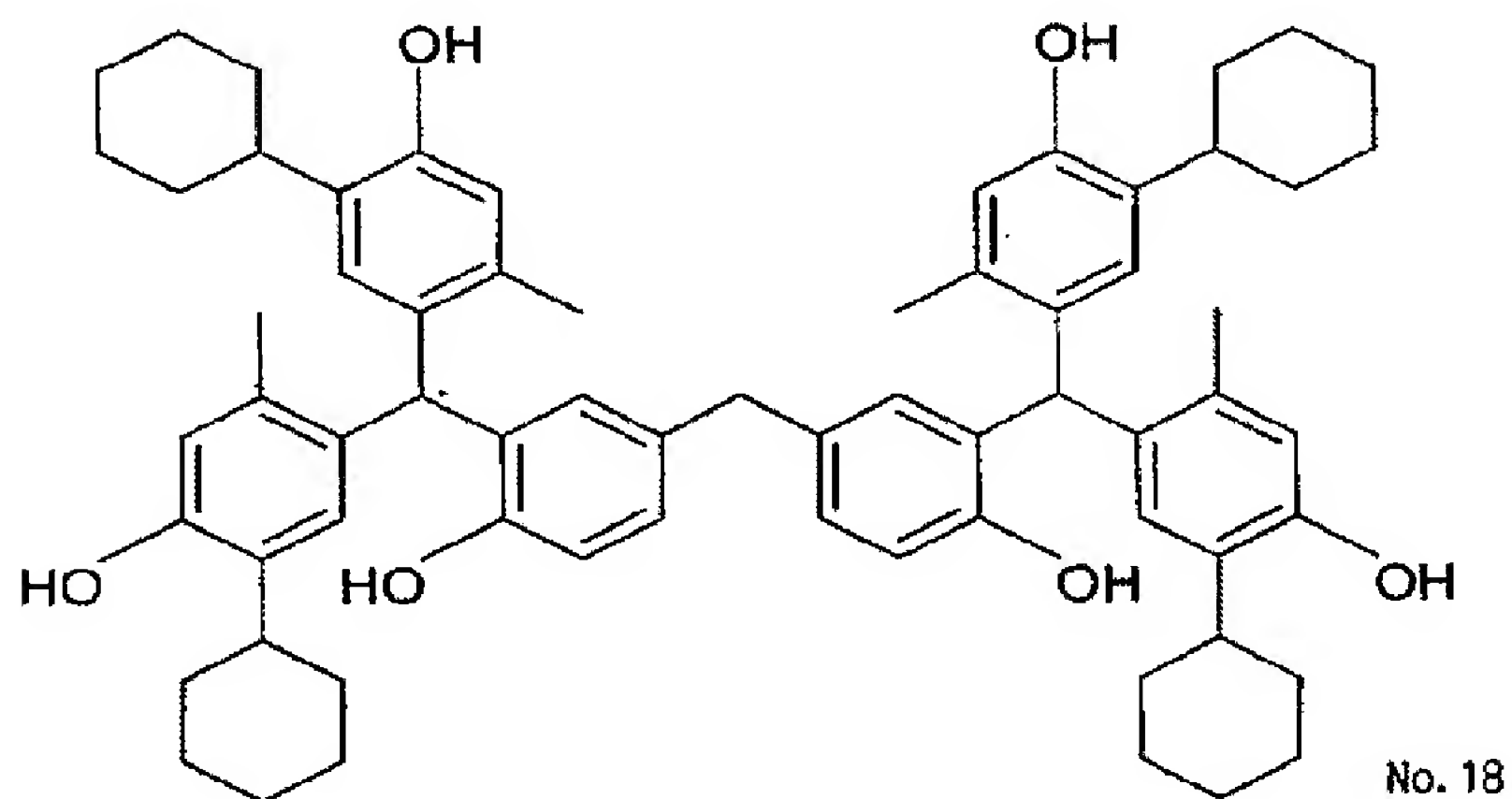
[0069] [化10]



No. 14

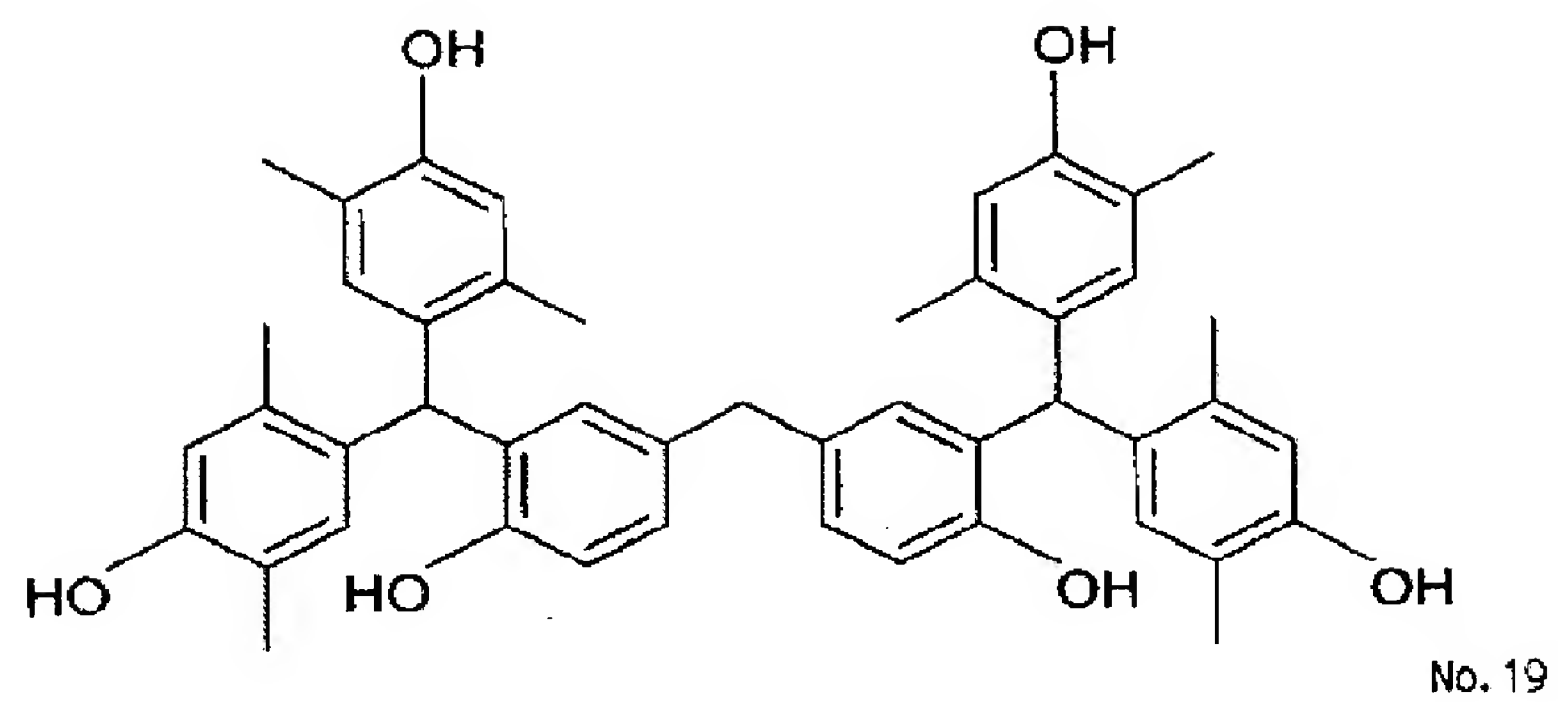


No. 17

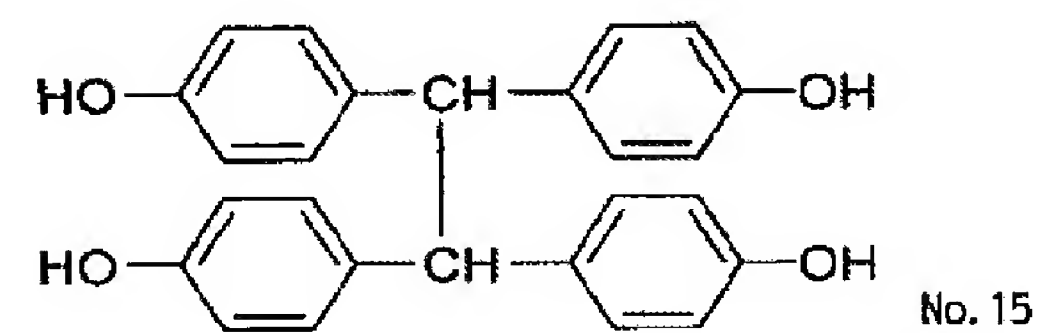
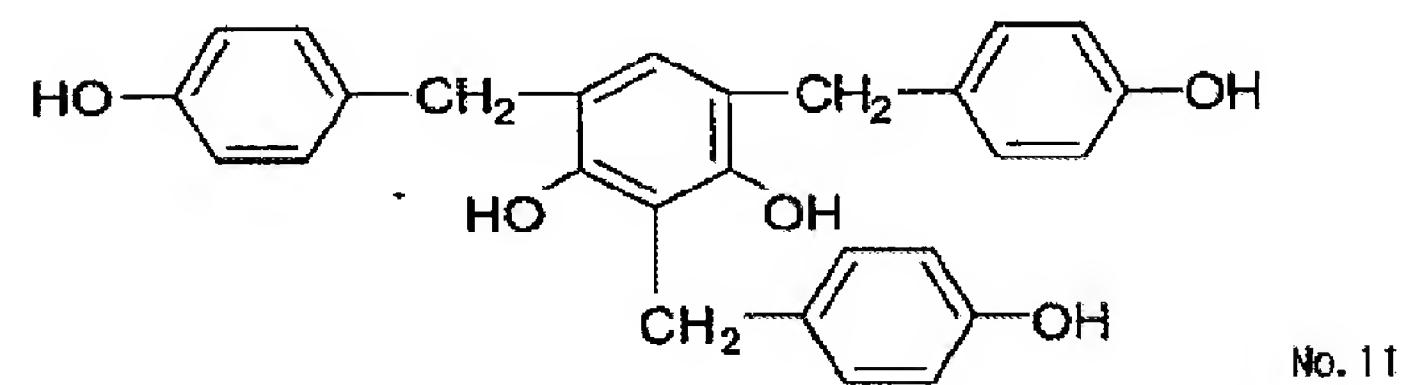
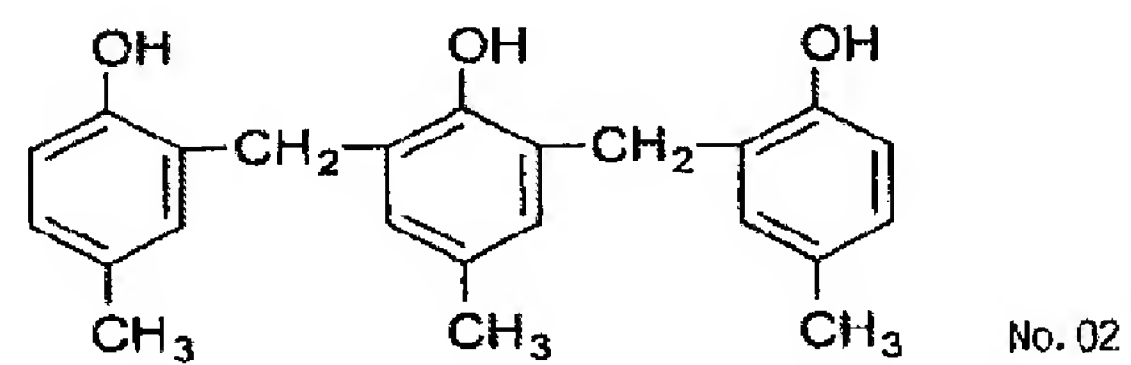
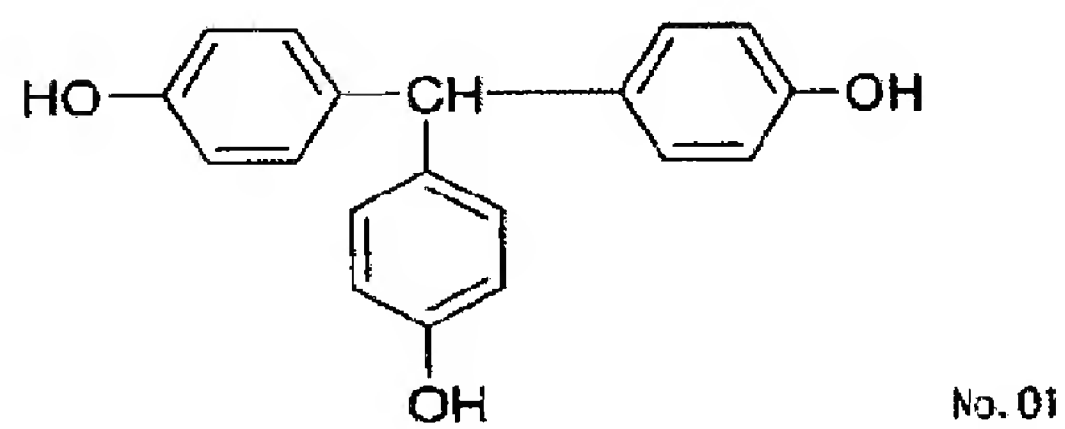


No. 18

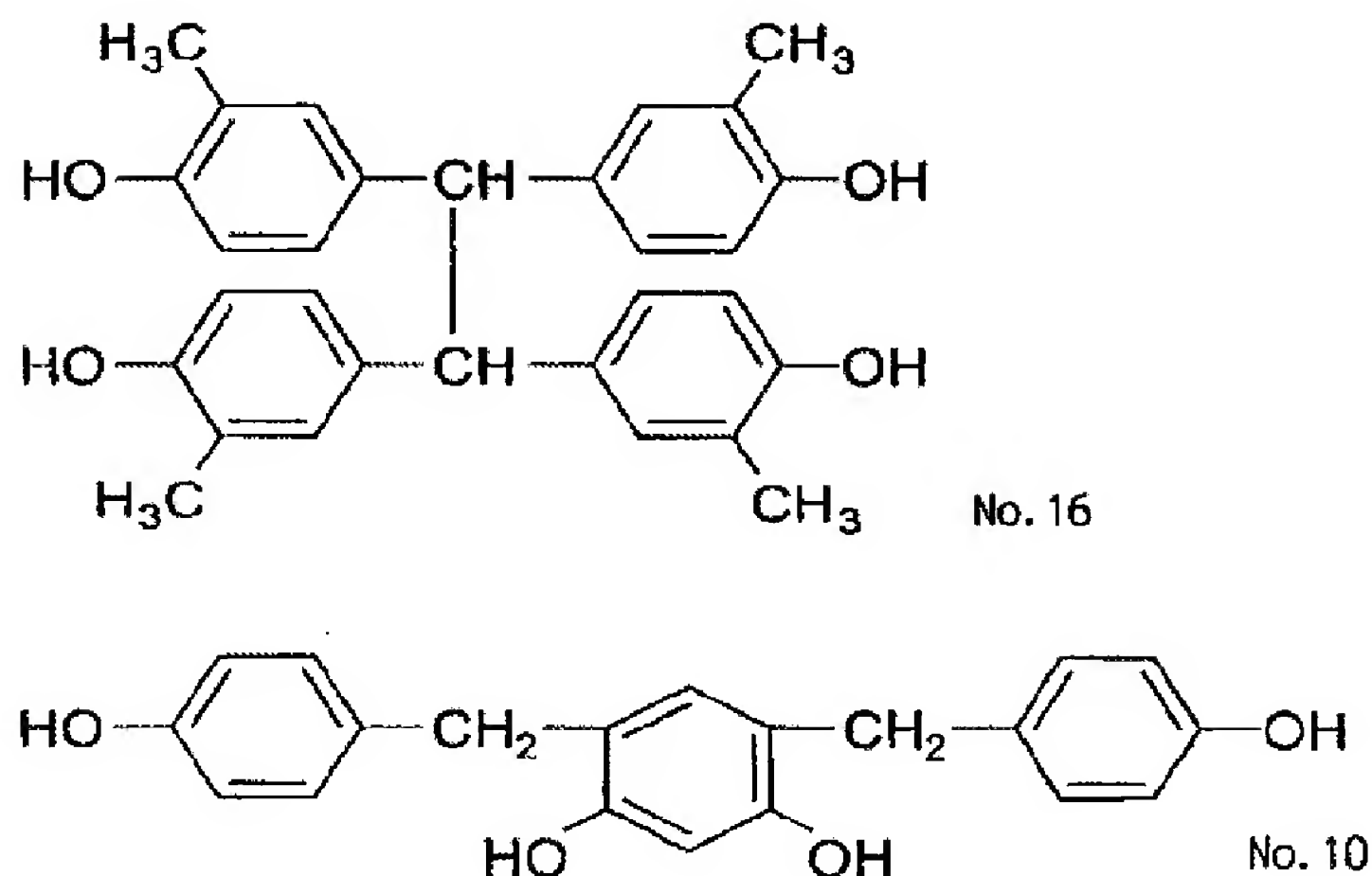
[0070] [化11]



[0071] [化12]



[0072] [化13]



[0073] [溶解性]

各化合物No. 01～19に対し、乳酸エチル／プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート＝40／60(質量比)の混合溶剤(以下、EMと略記する)を、濃度が14質量%となる量添加し、超音波洗浄器を用いて超音波処理(溶解処理)を施してサンプルとした。超音波処理後、各サンプルを一昼夜室温で静置して、その溶解状態を目視にて確認した。

次いで、上記EMへの溶解性の評価において、完全に溶解しなかったものについて、EMに代えてテトラヒドロフラン(THF)、メチルエチルケトン(MEK)を用いて同様の評価を行った。

その結果を表1に示す。表1中、○は完全に溶解していたことを示し、△は完全には溶解せず、不溶物が見られたことを示し、×は超音波処理後は溶解したが静置後に再結晶したか、あるいは超音波処理直後でも溶解していなかったことを示す。

[0074] [アモルファス性]

上記溶解性の評価が×でなかったサンプル(14質量%EM溶液)を、0.45ミクロンのポアサイズのディスクフィルタにてろ過処理した後、シリコンウェーハ上に1500rpmにて2mLスピンコートし450nmの膜を設けた。この状態で、目視にて、アモルファス(非晶質)な膜(光学的に透明な膜)が形成されているかどうかを確認した。

上記スピンコート後、アモルファスな膜が形成されていたウェーハについて、乾燥ベ

ーク(PAB, Post Applied Bake)を110℃、90秒の条件で施した。

この状態で、目視にて、アモルファスな膜が形成されているかどうかを確認した。

上記スピコート後、アモルファスな膜が形成されていたウェーハについて、ウェハカセットケース内で、室温環境下で2週間放置した。この状態で、目視にて、アモルファスな膜が形成されているかどうかを確認した。

その結果を表1に示す。表1中、○はアモルファスな膜が形成されていたことを示し、×は膜が形成できなかったことを示し(埋めて下さるよう、お願い申し上げます。)、Crystはウェーハ上に、部分的にまたは全面的に結晶化部分が形成されたことを示す。

なお、「スピコート後」はスピコート後、PAB処理する前を、「PAB後」はPABを開始してから、PAB処理後にウェーハが室温に戻るまでを意味する。

なお、表1中、*1は、乳酸エチル、トルエン、酢酸ブチル、2-ヘプタノンにも不溶であったことを意味する。

[0075] [表1]

化合物 No.	分子量	溶解性			アモルファス性		
		EM	THF	MEK	スピコート後	PAB 後	2 週間後
No.03	376	○	—	—	○	○	○
No.04	468	○	—	—	○	○	○
No.05	320	○	—	—	○	○	○
No.06	348	○	—	—	○	○	○
No.07	376	○	—	—	○	○	○
No.08	376	○	—	—	○	○	○
No.09	484	○	—	—	○	○	○
No.12	336	○	—	—	○	○	○
No.13	364	○	—	—	○	○	○
No.14	500	○	—	—	○	○	○
No.17	512	○	—	—	○	○	○
No.18	981	○	—	—	○	○	○
No.19	709	○	—	—	○	○	○
No.01	292	○	—	—	○	Cryst	—
No.02	348	×	○	○	○	Cryst	—
No.10	322	○	—	—	○	Cryst	—
No.11	428	×	△*1	△	×	Cryst	—
No.15	398	×	×*1	×	—	—	—
No.16	454	×	×*1	×	—	—	—

[0076] 表1の結果から、No. 03～09、12～14、17～19の化合物は、EMに対する溶解性が良好であった。また、スピコート後、PAB後のいずれにおいてもアモルファスな膜が形成できた。さらに、膜の安定性もよく、2週間後においてもアモルファスな状態を維持していた。

[0077] [製造例1]

上記参考例1におけるNo. 18の多価フェノール化合物(分子量981:以下、MBS Aと略す)、10gをテトラヒドロフラン33gに溶解し、これにエチルビニルエーテル1.8gを添加して攪拌しながら室温にて12時間反応させた。反応終了後、水/酢酸エチル系にて抽出精製を行った。これによりパターン形成材料用基材(a1)10.1gを得た。

[0078] 得られたパターン形成材料用基材(a1)について、JEOL社製の400MHzのプロトンNMRにより、パターン形成材料用基材(a1)中のフェノール性水酸基の数および1-エトキシエチル基で保護されたフェノール性水酸基の数を測定し、下記式によりパターン形成材料用基材(a1)の保護率(モル%)を求めたところ、保護率は19.9モル%であった。

$$\left\{ \frac{\text{1-エトキシエチル基で保護されたフェノール性水酸基の数}}{\text{フェノール性水酸基の数} + \text{1-エトキシエチル基で保護されたフェノール性水酸基の数}} \right\} \times 100$$

[0079] [製造例2]

上記参考例1におけるNo. 19の多価フェノール化合物(分子量708:以下、MBS A-2と略す)、10gをテトラヒドロフラン33gに溶解し、これにエチルビニルエーテル4.9gを添加して攪拌しながら室温にて12時間反応させた。反応終了後、水/酢酸エチル系にて抽出精製を行った。これによりパターン形成材料用基材(a2)を得た。

[0080] 得られたパターン形成材料用基材(a2)について、JEOL社製の400MHzのプロトンNMRにより、パターン形成材料用基材(a2)中のフェノール性水酸基の数および1-エトキシエチル基で保護されたフェノール性水酸基の数を測定し、下記式により多価フェノール材料(a2)の保護率(モル%)を求めたところ、保護率は50.1モル%であった。

$$\left\{ \frac{\text{1-エトキシエチル基で保護されたフェノール性水酸基の数}}{\text{フェノール性水酸基の数} + \text{1-エトキシエチル基で保護されたフェノール性水酸基の数}} \right\} \times 100$$

の数+1-エトキシエチル基で保護されたフェノール性水酸基の数) $\times 100$

[0081] [実施例1]

製造例1で得たパターン形成材料用基材(a1)と、その合計固形分量に対して、10質量%のトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートと、1質量%のトリ-n-オクチルアミンとを乳酸エチル／プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート＝40／60(質量比)に溶解し、固形分濃度が6質量%のポジ型レジスト組成物溶液を得た。

[0082] [実施例2]

実施例1において用いたパターン形成材料用基材(a1)を、パターン形成材料用基材(a2)に変えた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物溶液を得た。

[0083] [比較例1]

実施例1において用いたパターン形成材料用基材(a1)を、ポリヒドロキシスチレン樹脂(GPCによるポリスチレン換算のM_wが8000、分散度が2.65)のフェノール性水酸基が1-エトキシエチル基により保護された樹脂(保護率30.7モル%)に変えた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物溶液を得た。

[0084] [評価試験]

実施例1、2および比較例1で得られたポジ型レジスト組成物を用いて以下の評価を行った。

『解像度』

ポジ型レジスト組成物溶液を、ヘキサメチルジシラザン処理を施した8インチシリコン基板上にスピナーを用いて均一に塗布し、110℃にて90秒ベーク処理(PAB)を行ってレジスト膜(膜厚150nm)を成膜した。該レジスト膜に対し、電子線描画機(日立製HL-800D、70kV加速電圧)にて描画を行い、110℃にて90秒ベーク処理(PEB)、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)の2.38質量%水溶液にて60秒現像、純水にて30秒リンスして、ラインアンドスペース(L/S)パターンを形成した。

得られたレジストパターンを測長SEMにより観察し、解像度を求めた。

実施例2においては、PABを80℃で90秒間、PEBを70℃で300秒間に変更した

。

その結果、実施例1は50nmのラインアンドスペース、実施例2は80nmのラインアンドスペース、が形成され、比較例1は70nmのラインアンドスペースが形成された。

[0085] 『表面ラフネス』

ポジ型レジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン処理を施した8インチシリコン基板上にスピナーを用いて均一に塗布し、110℃にて90秒ベーク処理を行ってレジスト膜(膜厚160nm)を成膜した。

該レジスト膜に対し、電子線描画機(日立製HL-800D、70kV加速電圧)にて、 $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の露光量で露光し、110℃にて90秒ベーク処理、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)の2.38質量%水溶液にて現像後膜厚が初期膜厚の約90%になる現像時間にて現像したあと(実施例1と2は60秒現像、比較例1は15秒現像)、純水にて30秒リンスした。

リンス後、レジスト膜の表面を、AFM(原子間力顕微鏡:Veeco Instrument Inc. 社製di NanoScope IV/D5000)により観察し、 $1\mu\text{m}$ 平方あたりの自乗平均面粗さ(Rms)を求めた。

[0086] その結果、実施例1は1.98nm、実施例2は0.90nm、比較例1は5.36nmであった。

[0087] このように、実施例1及び2のポジ型レジスト組成物は、解像性が高く、かつ表面ラフネスが小さかった。これに対し、Mw8000、分散度2.65のポリヒドロキシスチレン樹脂を用いた比較例1は、解像性は高いものの、実施例1、2と比べて表面ラフネスが非常に大きかった。

表面ラフネスとパターンのLERとの間に正の相関があることは、山口らの報告(T. Yamaguchi et al., J. Photopolymer. Sci. Technol., 10(1997)635など)によって指摘されており、上記結果から、実施例1および2のポジ型レジスト組成物を用いて得られるパターンのLERが良好であることがわかる。また、リンス後のレジスト膜表面の粗さの改善により、ディフェクトについても改善されることが十分予想される。

[0088] [製造例3]

上記式(V)で表される多価フェノール化合物(分子量981:以下、MBSAと略す)、10gをテトラヒドロフラン33gに溶解し、これにエチルビニルエーテル1.8gを添加して攪拌しながら室温にて12時間反応させた。反応終了後、水/酢酸エチル系にて抽出精製を行った。これによりパターン形成材料用基材(a1)10.1gを得た。

[0089] 得られたパターン形成材料用基材(a1)について、JEOL社製の400MHzのプロトンNMRにより、パターン形成材料用基材中のフェノール性水酸基の数および1-エトキシエチル基で保護されたフェノール性水酸基の数を測定し、パターン形成材料用基材(a1)の保護率(モル%)を求めたところ、19.9モル%であった。なお、該保護率は、 $\{1\text{-エトキシエチル基で保護されたフェノール性水酸基の数} / (\text{フェノール性水酸基の数} + 1\text{-エトキシエチル基で保護されたフェノール性水酸基の数})\} \times 100$ である。

また、高速液体クロマトグラフィ(アジレント社製;HP-1100)により、MBSAの6つのフェノール性水酸基が全く保護されていない未保護体、フェノール性水酸基のうち1つが保護されている1保護体、2つが保護されている2保護体、およびその他の保護体(3-6保護体)の存在比(質量%)を測定した。

その結果を表2に示す。

[0090] [製造例4]

製造例3において、エチルビニルエーテルの量を変えた以外は、ほぼ同様にして、MBSAにエチルビニルエーテルを付加させて、パターン形成材料用基材(a3)を得た。次いで、製造例3と同様に求めた保護率(モル%)は17.1モル%であった。

また、同様な高速液体クロマトグラフィによる分析により、MBSAの6つのフェノール性水酸基が全く保護されていない未保護体、フェノール性水酸基のうち1つが保護されている1保護体、2つが保護されている2保護体、およびその他の保護体(3-6保護体)の存在比(質量%)を測定した。

その結果を表2に示す。

[0091] [製造例5]

上記式(VI)で表される多価フェノール化合物(分子量708:以下、MBSA-2と略す)、10gをテトラヒドロフラン33gに溶解し、これにエチルビニルエーテル4.9gを添

加して攪拌しながら室温にて12時間反応させた。反応終了後、水／酢酸エチル系にて抽出精製を行った。これによりパターン形成材料用基材(a2)を得た。

- [0092] 得られたパターン形成材料用基材(a2)について、JEOL社製の400MHzのプロトンNMRにより、パターン形成材料用基材(a2)中のフェノール性水酸基の数および1-エトキシエチル基で保護されたフェノール性水酸基の数を測定し、パターン形成材料用基材(a2)の保護率(モル%)を求めたところ、50.1モル%であった。なお、該保護率は、 $\{1\text{-エトキシエチル基で保護されたフェノール性水酸基の数} / (\text{フェノール性水酸基の数} + 1\text{-エトキシエチル基で保護されたフェノール性水酸基の数})\} \times 100$ である。

また、高速液体クロマトグラフィ(アジレント社製;HP-1100)により、MBSA-2の6つのフェノール性水酸基が全く保護されていない未保護体、フェノール性水酸基のうち1つが保護されている1保護体、2つが保護されている2保護体、およびその他の保護体(3-6保護体)の存在比(質量%)を測定した。

その結果を表1に示す。

- [0093] [実施例3]

製造例1で得たパターン形成材料用基材(a1)と、その合計固形分量に対して、10質量%のトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートと、1質量%のトリ-n-オクチルアミンとを乳酸エチル／プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート=40／60(質量比)に溶解し、固形分濃度が6質量%のポジ型レジスト組成物溶液を得た。

- [0094] [比較例2]

実施例3において用いたパターン形成材料用基材(a1)を、製造例4で得たパターン形成材料用基材(a3)に変えた以外は実施例3と同様にしてポジ型レジスト組成物溶液を得た。

- [0095] [実施例4]

実施例3において用いたパターン形成材料用基材(a1)を、製造例5で得たパターン形成材料用基材(a2)に変えた以外は実施例3と同様にしてポジ型レジスト組成物溶液を得た。

[0096] [評価試験]

実施例3、4および比較例2で得られたポジ型レジスト組成物を用いて以下の評価を行った。その結果を表1に併記する。

『解像度』

解像度は、実施例1と同様にして求めた。

但し、実施例4においては、PABを80℃で90秒間、PEBを70℃で300秒間に変更した。

[0097] 『表面ラフネス』

表面ラフネスは、実施例1と同様にして求めた。但し、TMAH水溶液による現像時間は60秒とした。

[0098] [表2]

	多価フェニール化合物		分散度	保護率 (モル%)	存在比(質量%)				解像度	表面ラフネス
	分子量	未保護体			1保護体	2保護体	その他			
実施例1	MBSA	981	1	19.9	41.9	18.3	20.3	19.5	50nm L/S	1.98nm
実施例2	MBSA-2	708	1	50.1	18.8	27.6	30.9	22.7	80nm L/S	0.9nm
比較例1	MBSA	981	1	17.1	80.3	3.8	4.2	11.7	80nm L/S	2.62nm

[0099] このように、実施例3のポジ型レジスト組成物は、未保護体の存在比が60質量%を越える比較例2に比べ、解像度が高く、表面ラフネスも小さかった。これに対し、比較例2は、パターン形成材料用基材全体での保護率が実施例3とほぼ同等であるにもかかわらず、解像度が低く、表面ラフネスが大きかった。

実施例4においては、未保護体の存在比が低いパターン形成材料用基材を用いている為、表面ラフネスが非常に低い値となっていた。

表面ラフネスとパターンのLERとの間に正の相関があることは、山口らの報告(T.

Yamaguchi et al. , J. Photopolymer. Sci. Technol. , 10(1997)635など)によって指摘されており、上記結果から、実施例3、4のポジ型レジスト組成物を用いて得られるパターンのLERが良好であることがわかる。また、リンス後のレジスト膜表面の粗さの改善により、ディフェクトについても改善されることが十分予測される。

産業上の利用可能性

- [0100] 本発明は、パターン形成材料用基材、ポジ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法を提供するから、産業上の利用可能性を有する。

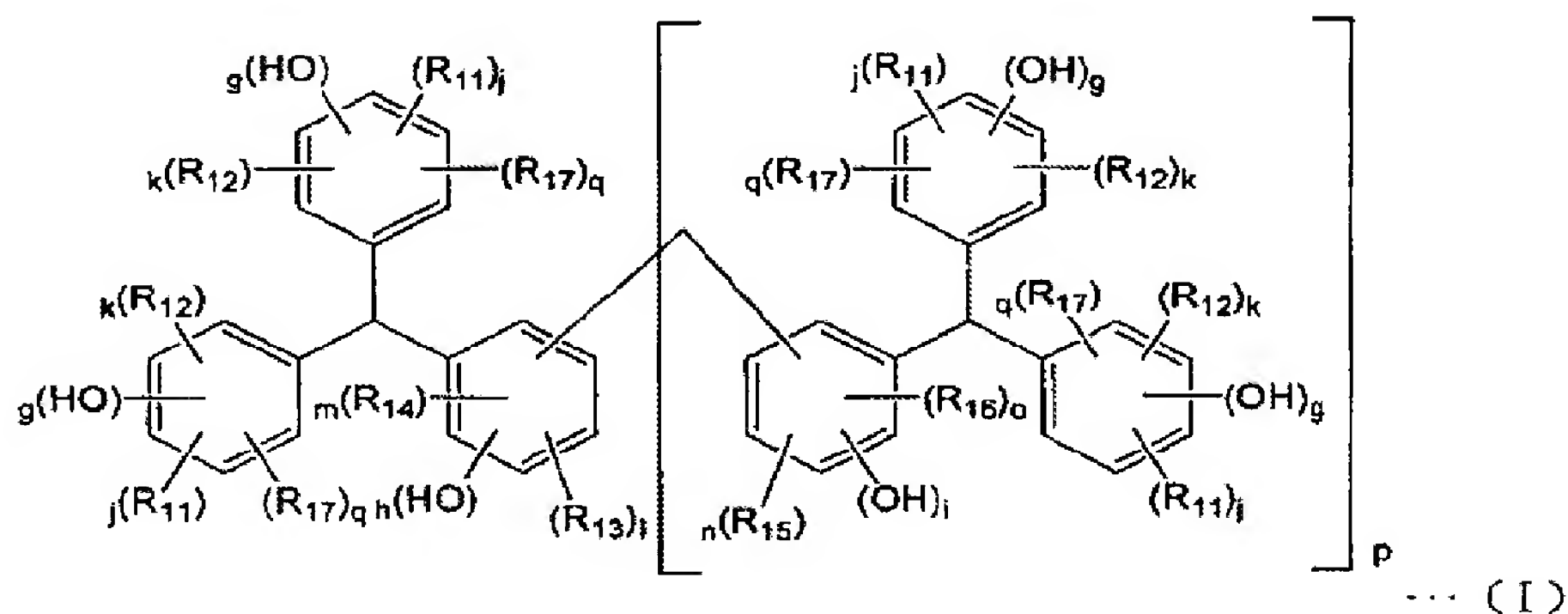
請求の範囲

- [1] 2以上のフェノール性水酸基を有し、下記(1)、(2)および(3)を満たす多価フェノール化合物(x)における前記フェノール性水酸基の一部または全部が酸解離性溶解抑制基で保護されている低分子化合物(X1)を含有することを特徴とするパターン形成材料用基材。

(1)分子量が300〜2500 (2)分子量の分散度が1.5以下 (3)スピコート法によりアモルファスな膜を形成しうる。

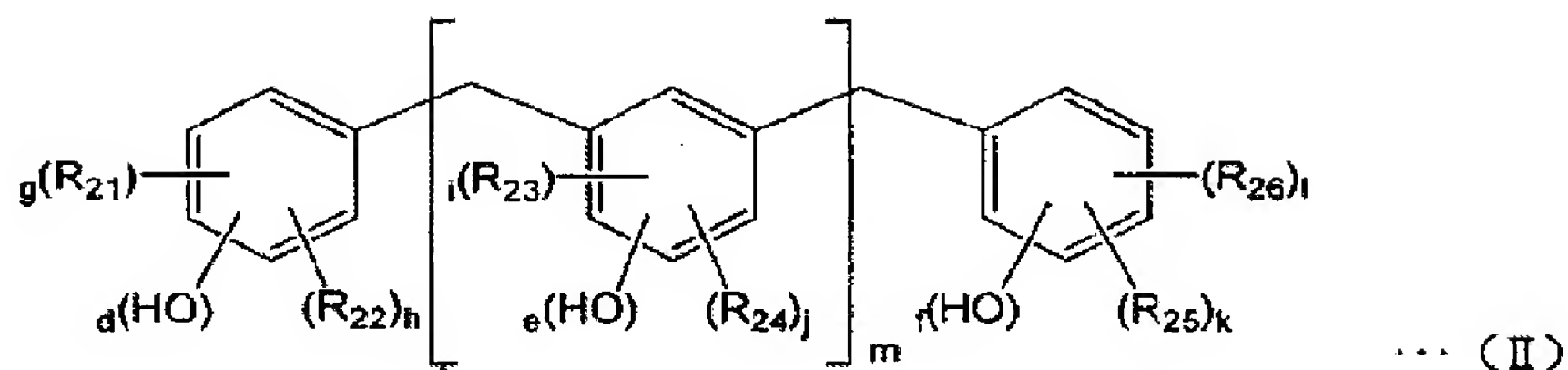
- [2] 前記多価フェノール化合物(x)が、下記一般式(I)、(II)または(III)で表される多価フェノール化合物からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1記載のパターン形成材料用基材。

[化1]



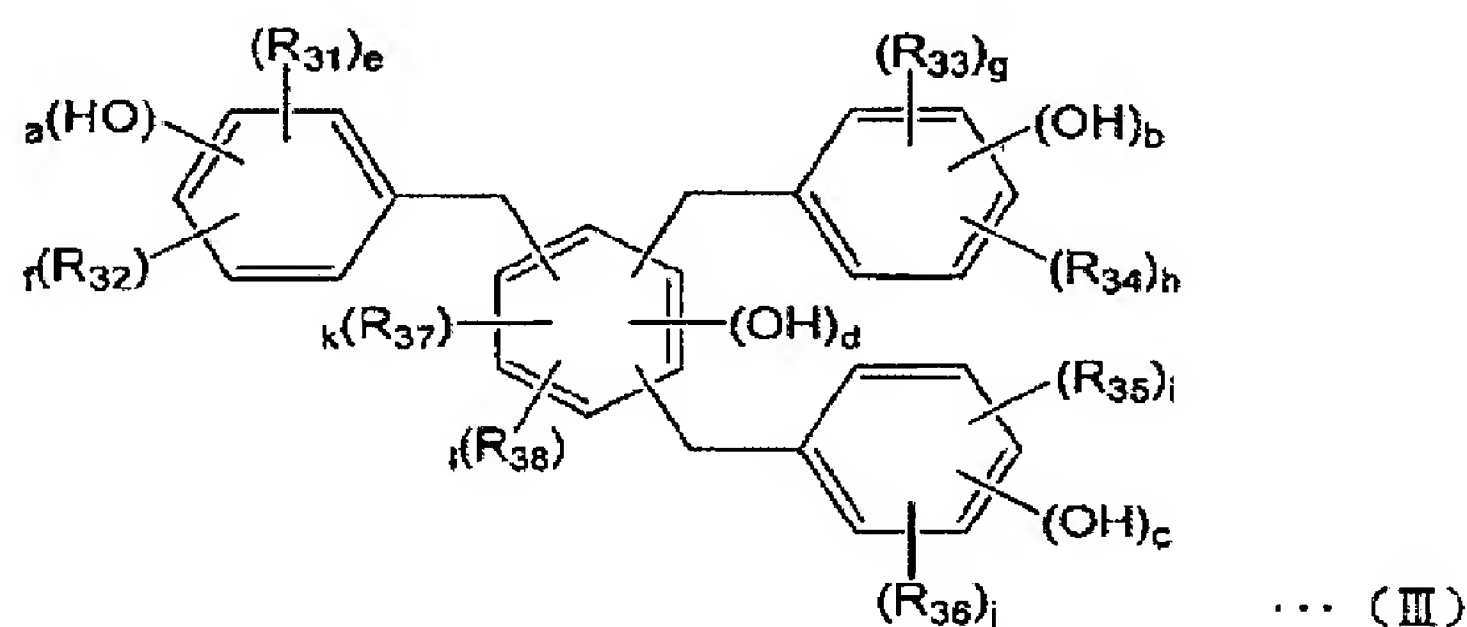
[式(I)中、 $R_{11} \sim R_{17}$ はそれぞれ独立に炭素数1〜10のアルキル基または芳香族炭化水素基であって、その構造中にヘテロ原子を含んでもよく； g, j はそれぞれ独立に1以上の整数であり、 k, q は0または1以上の整数であり、かつ $g+j+k+q$ が5以下であり； h は1以上の整数であり、 l, m はそれぞれ独立に0または1以上の整数であり、かつ $h+l+m$ が4以下であり； i は1以上の整数であり、 n, o はそれぞれ独立に0または1以上の整数であり、かつ $i+n+o$ が4以下であり； p は0または1である]、

[化2]



[式(II)中、 R_{21} ～ R_{26} はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基または芳香族炭化水素基であって、その構造中にヘテロ原子を含んでもよく； d 、 g はそれぞれ独立に1以上の整数であり、 h は0または1以上の整数であり、かつ $d+g+h$ が5以下であり； e は1以上の整数であり、 i 、 j はそれぞれ独立に0または1以上の整数であり、かつ $e+i+j$ が4以下であり； f 、 k はそれぞれ独立に1以上の整数であり、 l は0または1以上の整数であり、かつ $f+k+l$ が5以下であり； m は1～20の整数である]、

[化3]



[式(III)中、 R_{31} ～ R_{38} はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基または芳香族炭化水素基であって、その構造中にヘテロ原子を含んでもよく； a 、 e はそれぞれ独立に1以上の整数であり、 f は0または1以上の整数であり、かつ $a+e+f$ が5以下であり； b 、 h はそれぞれ独立に1以上の整数であり、 g は0または1以上の整数であり、かつ $b+h+g$ が5以下であり； c 、 i はそれぞれ独立に1以上の整数であり、 j は0または1以上の整数であり、かつ $c+i+j$ が5以下であり； d は1以上の整数であり、 k 、 l はそれぞれ独立に0または1以上の整数であり、かつ $d+k+l$ が3以下である]。

- [3] 酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する基材成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含むポジ型レジスト組成物であ

って、

前記基材成分(A)が、請求項1に記載のパターン形成材料用基材であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

- [4] 酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する基材成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含むポジ型レジスト組成物であって、

前記基材成分(A)が、請求項2に記載のパターン形成材料用基材であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

- [5] さらに、含窒素有機化合物(D)を含有する請求項3に記載のポジ型レジスト組成物。

- [6] 請求項3に記載のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、PEB(露光後加熱)を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

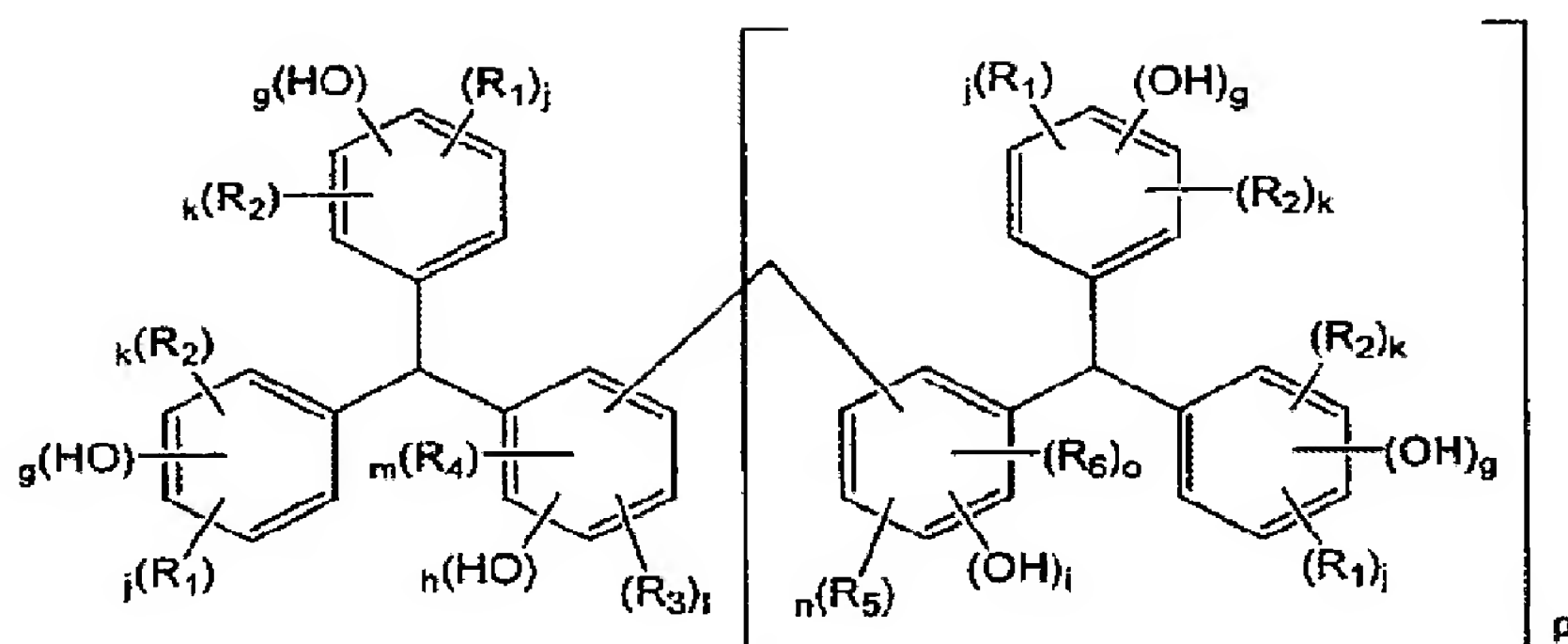
- [7] 請求項4に記載のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、PEB(露光後加熱)を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

- [8] 2以上のフェノール性水酸基を有し、分子量が300〜2500である多価フェノール化合物(y)における前記フェノール性水酸基の一部または全部が酸解離性溶解抑制基で保護されている保護体(Y1)を含有してなるパターン形成材料用基材であって、該基材中、前記多価フェノール化合物(y)における前記フェノール性水酸基が酸解離性溶解抑制基で保護されていない未保護体(Y2)の割合が60質量%以下であることを特徴とするパターン形成材料用基材。

- [9] 前記多価フェノール化合物(y)の分子量の分散度(M_w/M_n)が1.5以下である請求項8記載のパターン形成材料用基材。

- [10] 前記多価フェノール化合物(y)が、下記一般式(I)

[化4]



[式中、 $R_1 \sim R_6$ はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基または芳香族炭化水素基であって、その構造中にヘテロ原子を含んでもよく； g, j はそれぞれ独立に1以上の整数であり、 k は0または1以上の整数であり、かつ $g + j + k$ が5以下であり； h は1以上の整数であり、 l, m はそれぞれ独立に0または1以上の整数であり、かつ $h + l + m$ が4以下であり； i は1以上の整数であり、 n, o はそれぞれ独立に0または1以上の整数であり、かつ $i + n + o$ が4以下であり； p は0または1である]で表される化合物である請求項8に記載のパターン形成材料用基材。

- [11] 酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する基材成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含むポジ型レジスト組成物であって、

前記基材成分(A)が、請求項8に記載のパターン形成材料用基材であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

- [12] 酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する基材成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含むポジ型レジスト組成物であって、

前記基材成分(A)が、請求項10に記載のパターン形成材料用基材であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

- [13] さらに、含窒素有機化合物(D)を含有する請求項11に記載のポジ型レジスト組成物。

- [14] 請求項11に記載のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレバークし、選択的に露光した後、PEB(露光後加熱)を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形

成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

- [15] 請求項12に記載のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、PEB(露光後加熱)を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03F7/004, G03F7/039

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03F7/004, G03F7/039

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-183227 A (Osaka Industrial Promotion Organization), 03 July, 2003 (03.07.03), Full text (Family: none)	1, 3-9, 11-15
X	JP 2002-99089 A (Yasuhiko SHIROTA, JSR Corp.), 05 April, 2002 (05.04.02), Full text (Family: none)	1, 3-9, 11-15
X	JP 2002-99088 A (Yasuhiko SHIROTA, JSR Corp.), 05 April, 2002 (05.04.02), Full text (Family: none)	1, 3-9, 11-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 April, 2005 (14.04.05)

Date of mailing of the international search report
10 May, 2005 (10.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001798

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-55452 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 20 February, 2002 (20.02.02), Full text & US 2002/25495 A1	1,3-9,11-15
X	JP 2000-305270 A (Yasuhiko SHIROTA), 02 November, 2000 (02.11.00), Full text (Family: none)	1,3-9,11-15
X	JP 6-167811 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 14 June, 1994 (14.06.94), Full text (Family: none)	1,3-9,11-15
A	JP 9-5999 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 10 January, 1997 (10.01.97), Full text (Family: none)	1-15
A	JP 5-61197 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 12 March, 1993 (12.03.93), Full text (Family: none)	1-15
E,X	JP 2005-91909 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 07 April, 2005 (07.04.05), Full text (Family: none)	1,3-9,11-15
E,X	JP 2005-89387 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 07 April, 2005 (07.04.05), Full text (Family: none)	1,3-9,11-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ G03F7/004, G03F7/039

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ G03F7/004, G03F7/039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-183227 A (財団法人大阪産業振興機構) 2003.07.03, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-9, 11-15
X	JP 2002-99089 A (城田 靖彦, ジェイエスアール 株式会社) 2002.04.05, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-9, 11-15
X	JP 2002-99088 A (城田 靖彦, ジェイエスアール 株式会社) 2002.04.05, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-9, 11-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.04.2005

国際調査報告の発送日

10.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 俊彦

2H

9221

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-55452 A (東京応化工業株式会社) 200 2. 02. 20, 全文 & US 2002/25495 A1	1, 3-9, 11-15
X	J P 2000-305270 A (城田 靖彦) 2000. 1 1. 02, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-9, 11-15
X	J P 6-167811 A (日本合成ゴム株式会社) 1994. 06. 14, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-9, 11-15
A	J P 9-5999 A (沖電気工業株式会社) 1997. 01. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	J P 5-61197 A (日本合成ゴム株式会社) 1993. 0 3. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-15
E, X	J P 2005-91909 A (三菱瓦斯化学株式会社) 200 5. 04. 07, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-9, 11-15
E, X	J P 2005-89387 A (三菱瓦斯化学株式会社) 200 5. 04. 07, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-9, 11-15